АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXX

4
ВЫПУСК

АПРЕЛЬ
1956

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

В. Я. АНОСОВ, К. В. АСТАХОВ, А. И. БРОДСКИЙ, Г. К. БОРЕСКОВ, Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ, Н. А. ИЗГАРЫШЕВ, Л. А. НИКОЛАЕВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН, К. В. ЧМУТОВ

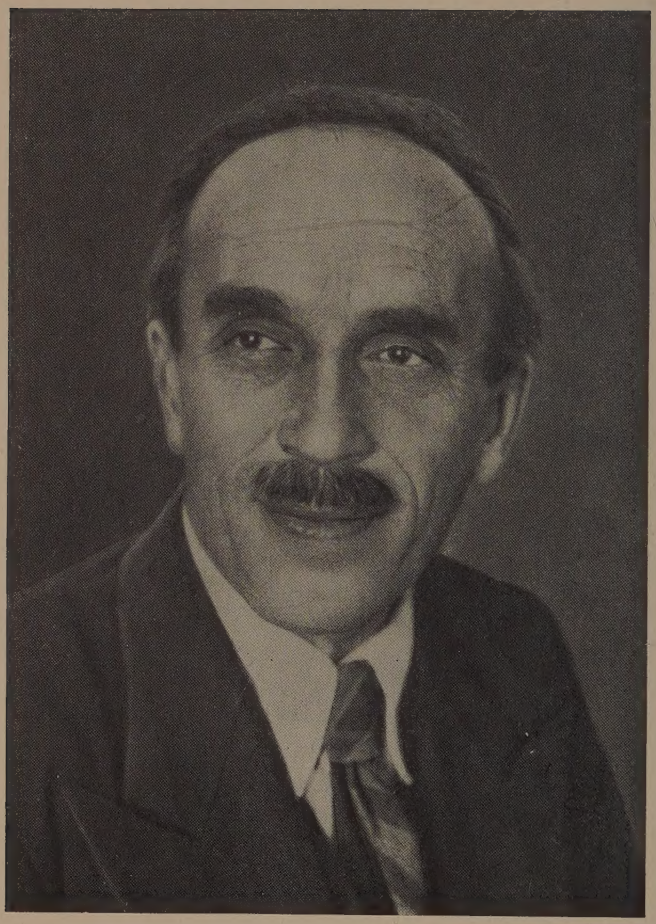
Главный редактор Я. И. ГЕРАСИМОВ

Заместители главного редактора С. В. ГОРБАЧЕВ, К. В. ЧМУТОВ

Отв. секретарь Л. А. НИКОЛАЕВ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

PRINTED IN U. S. S. R.



НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ
СЕМЕНОВ

Редакция Журнала физической химии
горячо приветствует и поздравляет академика

Николая Николаевича
СЕМЕНОВА,

выдающегося исследователя
в области физической химии,
в день его 60-летия
и желает ему здоровья и многих лет
плодотворной работы

НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ СЕМЕНОВ — СОЗДАТЕЛЬ ТЕОРИИ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ

(К 60-летию со дня рождения)

Последние десятилетия ознаменовались рядом исключительно важных научных открытий; на их фоне выделяются несколько наиболее ярких, одновременно способствующих развитию различных областей науки. Именно к числу таких наиболее блестящих успехов науки нашего времени должно быть отнесено создание современной теории цепных процессов, соединившей в рамках единой, логически стройной концепции столь различные по своим физическим проявлениям процессы, как мгновенные взрывы и медленные химические превращения, длящиеся иногда многие часы и сутки, столь химически несопоставимые реакции, как окисление, термический распад, галоидирование и полимеризация и многие другие.

Успех и быстрое признание теории цепных процессов в мировой науке вполне закономерны. Более глубокое проникновение в истинный, реальный механизм химического превращения позволило гораздо полнее, чем это имело место в предшествующих теориях, отразить сложность и многообразие путей протекания химического процесса.

К концу прошлого века были более или менее четко сформулированы два пути подхода к теоретическому анализу механизма химического превращения. С одной стороны, Больцман, Вант-Гофф и Аррениус рассматривали химический процесс как акт непосредственного превращения того или иного числа исходных молекул в конечные с учетом энергетических затруднений, возникающих в связи с перегруппировкой связей в реагирующих молекулах. Это крупнейшее открытие до сих пор сохраняет безусловно свое значение, но только, как мы это теперь знаем, для отдельных элементарных стадий сложного процесса. Для описания всего превращения в целом эти представления применимы лишь, повидимому, в довольно редко встречающихся молекулярных реакциях. Основным недостатком этой классической концепции было представление о том, что все отклонения от нормальных простых законов следует рассматривать как нарушения, обусловленные побочными, осложняющими влияниями, от которых необходимо избавляться, но которые мало существенны для понимания истинного механизма процесса.

Другое крупнейшее направление, характерное в основном для русской школы химиков, считало необходимым рассматривать весь химический процесс как единое целое с учетом всех его особенностей и связывало эти особенности со стадийностью процесса, с участием в нем разнообразных промежуточных соединений. Образование такого рода соединений было предположено и доказано в работах Д. И. Менделеева, А. Н. Баха, Н. А. Шилова и многих других. Несмотря на то что такой подход безусловно позволил глубже проникнуть в истинный механизм сложных химических превращений, он также не смог объяснить большого числа экспериментальных данных, полученных при более детальном изучении различных процессов.

Совершенно новая точка зрения на механизм протекания большого числа реакций появилась после установления того факта, что в элементарных стадиях сложного процесса могут участвовать не только промежуточные вещества молекулярного типа, как это предполагалось ранее, а весьма активные соединения, очень быстро (практически мгновенно) реа-

гирующие с молекулами системы. Ввиду малого времени их жизни концентрации этих промежуточных образований чрезвычайно малы, но все же они оказываются достаточными для обеспечения весьма больших скоростей протекания химических превращений. Таким образом в значительном числе случаев, вместо прямого образования конечных продуктов при столкновении исходных молекул или путем стадийных превращений устойчивых промежуточных веществ, оказывается более выгодным совсем иной механизм реакции: сначала из исходных молекул, с большей или меньшей затратой энергии, образуются активные центры, которые затем, вступая во взаимодействие с молекулами системы, многократно регенерируются, приводя в конечном счете путем такой «цепной» передачи к преобразованию весьма большого числа исходных молекул в конечные. Установление того, что очень большое число из уже известных химических процессов протекает по такому цепному механизму, позволило совершенно по-новому поставить вопрос о путях управления ими. Более того, создание теории цепных процессов позволило предсказать ряд особенностей еще не изученных превращений. Основные успехи, достигнутые по настоящее время в этой совершенно новой и чрезвычайно перспективной области химии, неразрывно связаны с работами одного из крупнейших советских ученых — академика Николая Николаевича Семенова.

Первые данные, однозначно указывающие на существование в природе цепных реакций, были получены в 1913 г. Боденштейном при изучении фотохимического хлорирования водорода. Предложенный этим автором механизм реакции с участием возбужденных молекул был в 1918 г. пересмотрен Нернстом, предположившим, что активными центрами — переносчиками цепей — являются атомы водорода и хлора. Это направление исследования цепных процессов развивалось сначала в очень скромных масштабах, поскольку предполагалось, что цепной механизм характерен лишь для очень небольшого числа химических процессов.

В 1926 г. в руководимой Н. Н. Семеновым лаборатории электронных процессов Ленинградского физико-технического института Ю. Б. Харитоном и З. Вальта при исследовании тушения люминесценции паров фосфора был установлен весьма интересный и вместе с тем малопонятный факт. Вопреки существовавшим ранее представлениям, согласно которым смесь паров фосфора с кислородом при низких давлениях должна была всегда воспламеняться, было найдено, что это воспламенение имеет место в том случае, если давление кислорода превышает некоторое критическое значение. Этот удивительный результат был объяснен Н. Н. Семеновым при помощи предположения о возможности существования таких цепных реакций, в ходе которых, наряду с актами продолжения и обрыва цепей, могут осуществляться также и элементарные реакции размножения активных центров, названные им реакциями разветвления цепей. Возможность перехода от неизмеримо медленной реакции к взрыву при ничтожном изменении одного из параметров системы (давления, температуры и т. д.) оказалась вполне закономерным следствием конкуренции между процессами разветвления и обрыва цепей.

Таким образом был открыт новый весьма важный класс разветвленных цепных реакций, к которому относятся, как мы это теперь знаем, практически все разнообразные процессы окисления газообразным кислородом.

Это открытие и данное ему объяснение привели Н. Н. Семенова к более подробному анализу вопроса о том, что представляют собой цепные реакции, каким общим законам они подчиняются и как часто они осуществляются в природе. Такой анализ и привел к созданию общей теории цепных процессов, охватывающей как разветвленные, так и неразветвленные цепные процессы. Исходя из нескольких простейших положений — о большой реакционной способности активных центров, о возможности гомогенного и гетерогенного обрыва цепей и о возможности разветвления цепей, он смог объяснить, даже без детализации природы актив-

ных центров — носителей цепи, особенности протекания самых разнообразных процессов, резко отличающихся как по своим химическим характеристикам, так и по физическим проявлениям, и предсказать ряд явлений, которые были затем подтверждены прямыми опытами. Опираясь на развитый им математический аппарат цепной теории, Н. Н. Семенов рассмотрел весьма большое число самых различных исследований, посвященных кинетике сложных процессов, и весьма убедительно доказал цепной характер значительной части этих превращений. Теория цепных реакций смогла объяснить существование изотермических пределов воспламенения при окислительных реакциях, исключительно резкое влияние ничтожно малых добавок различных примесей как ускоряющих, так и тормозящих гомогенные процессы, влияние диаметра сосуда и обработки его стенок и многие другие особенности самых различных химических процессов.

Появление первых работ по разветвленным цепным реакциям и по общей теории цепных реакций вызвало бурное развитие этого направления во всем мире. Кроме работ Н. Н. Семенова и его учеников, проводившихся сначала в его лаборатории в Физико-техническом институте, а затем с 1931 г. в руководимом им Институте химической физики, необходимо отметить следующие работы в этом направлении.

Начиная с 1928 г. в Англии вопросами разветвленных цепных реакций окисления с успехом занимался Гиншельвуд с большим числом сотрудников, а несколько позже Норриш. В Америке над этими же вопросами работает Пиз. В начале 30-х годов цепная теория применяется Райсом в США и А. В. Фростом и А. И. Динцесом в СССР для объяснения кинетики и предсказания состава продуктов термического крекинга предельных углеводородов. Одним из наиболее ярких доказательств реальности цепных механизмов является установление цепной природы реакций полимеризации, при которых о прохождении цепи можно судить по оставленному ею «следу» — молекуле полимера.

Несмотря на то, что разработка теории цепных реакций потребовала от ее автора колоссального напряжения сил и огромного труда, несмотря на то что успех и признание ее были бесспорны, Н. Н. Семенов направил дальнейшие работы своей школы не только на поиски новых и новых подтверждений ее, но и на нахождение возможных отклонений и исключений. Как ученый, воспитанный в лучших традициях русской науки, Н. Н. Семенов не мог пройти мимо тех случаев, когда теория цепных реакций оказалась недостаточной или вовсе неприменимой.

Именно с одним из таких случаев столкнулись исследователи при изучении быстрых химических процессов, протекающих с воспламенением. Если при низких давлениях, когда такие взрывы протекают изотермически, они могут быть количественно описаны при помощи уравнений теории цепных реакций, то при высоких давлениях, когда скорости тепловыделения чрезвычайно велики, температура системы может изменяться по ходу процесса, и резкое ускорение, наблюдаемое при взрыве, может быть обусловлено именно этим обстоятельством. Рассмотрение таких тепловых взрывов позволило Н. Н. Семенову установить чрезвычайно простую и наглядную физическую картину этих явлений, исходя из элементарных представлений о конкуренции тепловыделения за счет реакции и теплоотвода через стенки сосуда. Эти работы Н. Н. Семенова, начатые в 1928 г., были затем продолжены и развиты его учениками в Институте химической физики и послужили основой при создании современной теории воспламенения, распространения пламени, детонации, горения и детонации в двигателях (Я. Б. Зельдович, К. И. Щелкин, А. С. Соколик, Д. А. Франк-Каменецкий, О. М. Тодес и другие).

Первый этап создания теории цепных реакций завершился в 1934 г. изданием монографии Н. Н. Семенова «Цепные реакции», в которой были подытожены как теоретические, так и экспериментальные работы, послу-

жившие основой при создании теории, и рассмотрены основные результаты, полученные многочисленными исследователями в течение 1926 — 1934 гг.

Эта книга, переизданная в 1935 г. в Оксфорде, получила полное признание со стороны всех ведущих физико-химиков и до сих пор, в течение более 20 лет, служит основой, на которой строятся все теоретические и экспериментальные исследования цепных процессов как в химии, так и в других областях науки (физика, биология и т. д.), в которых как было установлено позже, также весьма распространены процессы такого типа.

Широкие исследования в области химической кинетики с упором на изучение цепных процессов продолжались в Институте химической физики и дальше под руководством Н. Н. Семенова. Основное внимание уделялось изучению окислительных реакций. Весьма важную роль в подтверждении основных положений, высказанных Н. Н. Семеновым, сыграло экспериментальное установление существования сверхравновесных концентраций радикалов ОН в низкотемпературном пламени водорода, проведенное В. Н. Кондратьевым в 1936 г.

В течение этого (второго) периода развития теории цепных реакций (1934—1945 гг.) Н. Н. Семенов опубликовал ряд теоретических работ (о положительном и отрицательном взаимодействии цепей, о приближенном методе полустационарных концентраций), позволивших крайне упростить математический аппарат теории для случая многих типов активных центров и обосновать замену первоначального, вероятностного метода расчета на метод кинетических уравнений, о точном расчете реакций гетерогенного обрыва цепей, о законах цепной кинетики при воспламенении с учетом выгорания и т. д.

В течение этого же времени Н. Н. Семеновым, А. А. Ковальским, В. Н. Кондратьевым, А. Б. Налбандяном, Н. М. Чирковым и другими был детально изучен механизм простейшего из сложных окислительных процессов — окисления водорода. Итог этому циклу работ был подведен в 1948 г. в монографии А. Б. Налбандяна и В. В. Воеводского «Механизм окисления и горения водорода». Одновременно исследовались и другие цепные процессы — окисление CO, H_2S, различных гидридов и углеводородов, на примере которых был проверен ряд выводов цепной теории (М. Б. Нейман, В. Н. Кондратьев, Н. М. Эмануэль, П. С. Шантарович и другие). В этот же период под руководством ближайшего ученика Н. Н. Семенова, В. Н. Кондратьева были начаты исследования элементарных реакций свободных радикалов и атомов — предположительных участников цепных процессов. Полученные в этих работах количественные характеристики реакционной способности этих активных частиц оказались в весьма хорошем соответствии с результатами расчетов, сделанных на основе уравнений цепной теории из данных по кинетическому исследованию сложных процессов.

При планомерном и систематическом исследовании цепных механизмов сложных процессов стало ясным, что дальнейшие успехи могут быть достигнуты только при тщательном учете всех химических изменений, происходящих в реакционной системе. На основании исследования кинетики по одному какому-либо суммарному фактору (например, по изменению давления в газовых системах) или по накоплению или расходованию одного или немногих продуктов в жидкофазных реакциях нельзя было составить сколько-нибудь законченное представление о механизме. Встал вопрос о значительно более полной, чем это было необходимо на первых порах развития теории, химической идентификации системы. Полный анализ всех компонентов реагирующей системы, подтверждаемый данными по химическому балансу, стал необходимым условием для правильного понимания химического процесса. Такая химизация исследований цепных процессов привела к более точной химической идентификации активных центров — носителей цепи. Наиболее прямым путем решения этого

вопроса является непосредственное определение природы и концентрации этих частиц в ходе химического превращения. Таким образом была доказана определяющая роль атомов водорода в реакциях окисления водорода и окиси углерода (Е. И. Кондратьева и В. Н. Кондратьев) и монооксиси серы при окислении сероводорода (Н. М. Эмануэль). Другой несколько менее надежный, но зато более доступный метод идентификации характера активных частиц основан на количественном сопоставлении кинетических данных и данных химического анализа. Химическое строение продуктов, характер изменения их концентрации во времени, соотношения между выходами различных продуктов и, наконец, имеющиеся данные о химических свойствах свободных радикалов в зависимости от их строения, позволили в ряде случаев если и неоднозначно, то с большой степенью надежности установить вероятный характер активных центров. Из всей массы полученных при этих исследованиях фактов следует один совершенно бесспорный вывод — роль активных центров в цепных реакциях играют свободные радикалы и только свободные радикалы. Предположение же о возможном участии в цепных процессах возбужденных частиц не нашло себе ни одного подтверждения.

Углубление наших сведений о химии свободных радикалов и доказательство их определяющей роли в механизме цепных процессов позволили более ясно и конкретно сформулировать исходные положения цепной теории. В последних своих теоретических работах, появившихся в 1951—1954 гг., Н. Н. Семенов доказывает, что учет только лишь двух свойств, присущих всем без исключения свободным радикалам: их повышенной химической активности и неуничтожаемости свободной валентности при реакции радикала с молекулой, неизбежно приводит к возможности существования цепных процессов. Он пишет: «Поскольку два рассмотренных исходных положения неоспоримы и являются следствием всего опыта химии, то столь же неоспоримо и логично наличие цепных реакций. Если бы нам даже не были известны опытные данные по цепным реакциям, мы могли бы с полным правом предсказать, что цепные реакции должны существовать».

Это положение, выведенное Н. Н. Семеновым в результате анализа многочисленных данных, накопленных цепной теорией за 20 лет ее существования, позволило ему довести ее до логически строгого завершения. Исходя из высказанного выше положения, а также из доказанной в течение последних лет реальности существования на поверхности твердых катализаторов свободных валентностей, являющихся аналогами свободных радикалов, Н. Н. Семенов сформулировал гипотезу о возможности существования радикально-цепного механизма в гетерогенном катализе. В настоящее время в Институте химической физики развертываются работы по проверке этих представлений.

Несмотря на то, что, как было отмечено выше, цепной механизм оказался свойственным очень большому числу разнообразных химических процессов, Н. Н. Семенов никогда не считал возможным полагать, что все химические превращения следуют этому пути. Особенно четко это подчеркнуто в его последней монографии «О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности», изданной в 1954 г., где, наряду с изложением современных представлений теории цепных реакций и химии свободных радикалов, он рассматривает также вопрос о той роли, которую могут играть в химических превращениях ионный и молекулярный механизмы.

Большим успехам теории цепных реакций способствовала также вся целеустремленная организационная деятельность Н. Н. Семенова, сумевшего создать многочисленную школу химико-физиков в нашей стране.

Первостепенное значение для быстрого и успешного развития нового учения о химическом процессе также имело и то обстоятельство, что это учение оказалось лежащим на рубеже двух крупнейших областей естест-

вознания — физики и химии. В этой связи уместно вспомнить прогноз Фридриха Энгельса о том, что наибольших успехов теории следует ожидать именно в пограничных областях знания.

Еще будучи учащимся Самарского реального училища, Н. Н. Семенов (он родился в Самаре 16 апреля 1896 г.) изучал труды классиков физической химии, и уже тогда у него возникла мысль о необходимости возможно более широкого применения физических представлений и физических методов исследования для успешного развития учения о химическом процессе. Окончив в 1917 г. физическое отделение физико-математического факультета Петроградского университета, Н. Н. Семенов вместе с другими талантливыми молодыми физиками (П. Л. Капица, Я. И. Френкель П. И. Лукирский и др.) начинает работать под руководством одного из выдающихся советских физиков — академика А. Ф. Иоффе.

До 1926 г., т. е. до того года, когда были открыты реакции с разветвляющимися цепями и была начата интенсивная разработка теории цепных реакций, Н. Н. Семенов занимался главным образом решением ряда физических проблем. В этот период деятельности им была разработана тепловая теория пробоя диэлектриков и теория конденсации паров. Этот этап деятельности Н. Н. Семенова, в результате которого был сделан крупный вклад в физику, явился как бы отправным пунктом, позволившим ему в дальнейшем в наиболее совершенной форме развить теорию цепных реакций.

Начиная с 1926 г., почти вся научная деятельность Н. Н. Семенова сосредотачивается на разработке проблем химической физики и в первую очередь теории цепных реакций. Н. Н. Семенов считает, что должное развитие советской науки может быть обеспечено только большим коллективом ученых, вооруженных наиболее совершенной методикой исследований. Поэтому он всегда уделял и уделяет в настоящее время исключительное внимание подготовке высококвалифицированных кадров ученых в учебных заведениях и непосредственно в процессе научной работы, проведению широких по размаху экспериментальных работ, пропаганде достижений и идей химической физики.

Обладая исключительной энергией и работоспособностью, он организует и участвует в организации ряда исследовательских институтов и специализированных кафедр при вузах.

Совместно с акад. А. Ф. Иоффе он участвует в организации Томского, Днепропетровского и Харьковского физико-технических институтов.

При его активном участии — как заместителя директора института А. Ф. Иоффе — создается Ленинградский физико-технический институт, где Н. Н. Семенов становится руководителем физико-химического отдела и заведующим лабораторией электронных явлений (1920—1931 гг.)

Являясь в то же время профессором и заместителем декана физико-механического факультета Ленинградского политехнического института, Н. Н. Семенов вводит новую специальность, благодаря чему стало возможным обеспечить высококвалифицированными инженерами-исследователями созданную им новую отрасль науки.

Вопрос о кадрах он решает и другим путем, привлекая в аспирантуру Института наиболее способную часть молодежи из среды окончивших периферийные вузы. Уже в 1931 г. рамки физико-химического отдела в составе Физико-технического института становятся слишком тесными для решения многочисленных задач, поставленных на основе цепной теории. Со своими учениками и сотрудниками Н. Н. Семенов организует самостоятельный институт — Институт химической физики, ставший вскоре теоретическим центром, в котором разрабатываются проблемы химической кинетики, горения, взрывов, распространения пламен, детонации газовых и конденсированных систем и горения в двигателях. В составе Института созданы также лаборатории гетерогенного катализа (С. З. Рогинский), электрохимии (С. А. Щукарев) и поверхностных явлений (Д. Л. Талмуд).

Успешному развитию химической физики способствовали своими трудами ученики Н. Н. Семенова, ставшие теперь известными учеными, академики В. Н. Кондратьев и Ю. Б. Харитон, члены-корреспонденты А. И. Шальников и Я. Б. Зельдович, профессора А. А. Ковальский, А. В. Загулин, Д. А. Франк-Каменецкий, К. И. Щелкин, О. М. Тодес, М. Б. Нейман, А. С. Соколик, А. Б. Налбандян, Н. М. Эмануэль, А. Ф. Беляев, С. М. Когарко, Ю. Н. Рябинин и многие другие.

После перевода Института в Москву (1943 г.) Н. Н. Семенов продолжал заниматься дальнейшим повышением уровня исследовательской работы и подготовки научных кадров. С целью подготовки высококвалифицированных специалистов по химической физике им была организована кафедра кинетики при химическом факультете МГУ, в институтах Физико-техническом и Инженерно-физическом были образованы кафедры химической физики.

Придавая важное значение пропаганде всего нового в науке о химических процессах, приобщению к этому новому широких кругов ученых из смежных областей науки, Н. Н. Семенов всегда являлся активным организатором научных конференций, дискуссий и т. д.

С 1927 по 1955 г. им совместно с рядом других ученых было проведено одиннадцать конференций, посвященных вопросам химической физики и физической химии. Эти конференции привлекали внимание к проблемам химической физики все более и более широкие круги ученых и способствовали ее дальнейшему развитию. В этой связи должна быть также отмечена плодотворная деятельность Н. Н. Семенова как редактора научных журналов. Он был одним из инициаторов создания «Журнала физической химии» и «Acta physicochimica URSS». С момента организации Журнала физической химии Н. Н. Семенов был главным редактором журнала, а затем, до настоящего времени, членом редакционной коллегии.

Научная деятельность Н. Н. Семенова началась в первые годы советской власти, когда советская наука еще только создавалась. Именно в этих новых исключительно благоприятных условиях он и смог полностью проявить свои способности и создать теорию цепных реакций, являющуюся одним из крупнейших достижений советской науки.

Значение этой теории для познания динамики перехода одной формы материи в другие в конкретных системах (химических, биологических, физических и т. д.) далеко еще не осознано и не исчерпано. Предстоит еще большая работа для того, чтобы выявить все возможности этой теории.

За создание научных трудов первостепенного значения Н. Н. Семенов был избран в 1928 г. членом-корреспондентом, а в 1932 г. действительным членом Академии наук СССР. Советское правительство высоко оценило научную деятельность Николая Николаевича Семенова, дважды присудив ему Сталинскую премию первой и второй степени и наградив четырьмя орденами Ленина, орденом Трудового Красного Знамени и двумя медалями.

Свой шестидесятилетний юбилей академик Н. Н. Семенов встречает в расцвете творческих сил и полный энергии. Его замечательный талант ученого и организатора советской науки, его неиссякаемая энергия и горячая любовь к своей Родине являются залогом того, что им будет создано еще многое в науке на пользу нашей славной Родины.

Все советские ученые горячо поздравляют академика Н. Н. Семенова в день его славного 60-летия.

Н. М. Чирков и В. В. Воеводский

О РОЛИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ В ПРОЦЕССЕ СГОРАНИЯ В ДИЗЕЛЕ

В. Я. Басевич и А. С. Соколик

Важнейшими стадиями процесса сгорания в дизеле являются самовоспламенение впрыснутого топлива, создающее начальный очаг (или очаги) пламени, и последующий охват пламенем топливо-воздушного заряда — стадия, в которой выделяется основная часть химической энергии и которой, в основном, определяется характер и вид индикаторной диаграммы.

Предыдущая работа [1] была посвящена главным образом исследованию физико-химической природы самовоспламенения в условиях дизеля и лишь на одном примере рассматривались результаты шлирен-кинематографической регистрации основной фазы сгорания. Для приведенных частных условий было установлено, что в этой стадии происходит распространение одного-трех фронтов турбулентного пламени, охватывающих неоднородную смесь неполностью испарившегося топлива с воздухом.

В работах по экспериментальному исследованию процесса сгорания в условиях дизеля [2—7] твердо установлено лишь то, что сгорание развивается от оболочки топливной струи, где, повидимому, осуществляются благоприятные условия для возникновения и развития очага пламени. В связи с несомненным интересом, который представляет вопрос о природе сгорания в этой стадии процесса, и особенно ввиду недостаточности имеющихся экспериментальных наблюдений, мы описываем здесь кинематографические регистрации процесса сгорания в дизельном цикле, полученные в различных условиях опыта прямым фотографированием и шлирен-методом.

Не повторяя описания опытной установки одиночных циклов и аппаратуры для кинематографической регистрации, приведем здесь лишь схемы двух типов камер сгорания, использованных в настоящих опытах: № 1 — с низкой степенью сжатия $\varepsilon=9{,}3$, открывающей для фотографирования все сечение цилиндра диаметром 102 *мм* (рис. 1,*а*), и № 2 — со степенью сжатия $\varepsilon = 13{,}8$, открывающей лишь часть сечения цилиндра в овальной камере сгорания размером 38 × 80 *мм* (рис. 1,*б*).

Необходимо учитывать следующие особенности условий сгорания в данной установке: 1) камера сгорания № 1, в отличие от реальной камеры, совершенно лишена конструктивных элементов, сообщающих воздуху завихривание; в этом отношении камера сгорания № 2, имеющая вытеснители, ближе к реальной; 2) температура поршня установки одиночных циклов лишь немногим превышает температуру стенок цилиндра и намного ниже, чем в работающем двигателе.

Применявшаяся для шлирен-кинорегистраций оптическая схема (рис. 2) основана на отражении пучка света от зеркальной накладки на движущемся поршне, что приводило к неизбежному ухудшению резкости изображения. При этом головки винтов, крепящих зеркало, не отражают света, что дает темные пятна на шлирен-фотографиях (см. ниже).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Кинорегистрации пламени методом прямой съемки. На рис. 3 приведены три типичные регистрации процесса сгорания, полученные прямой съемкой, из которых первые две относятся к камере сгорания № 1, третья — к камере сгорания № 2. В последнем случае, благодаря сильному диафрагмированию объектива, достигнута боль-

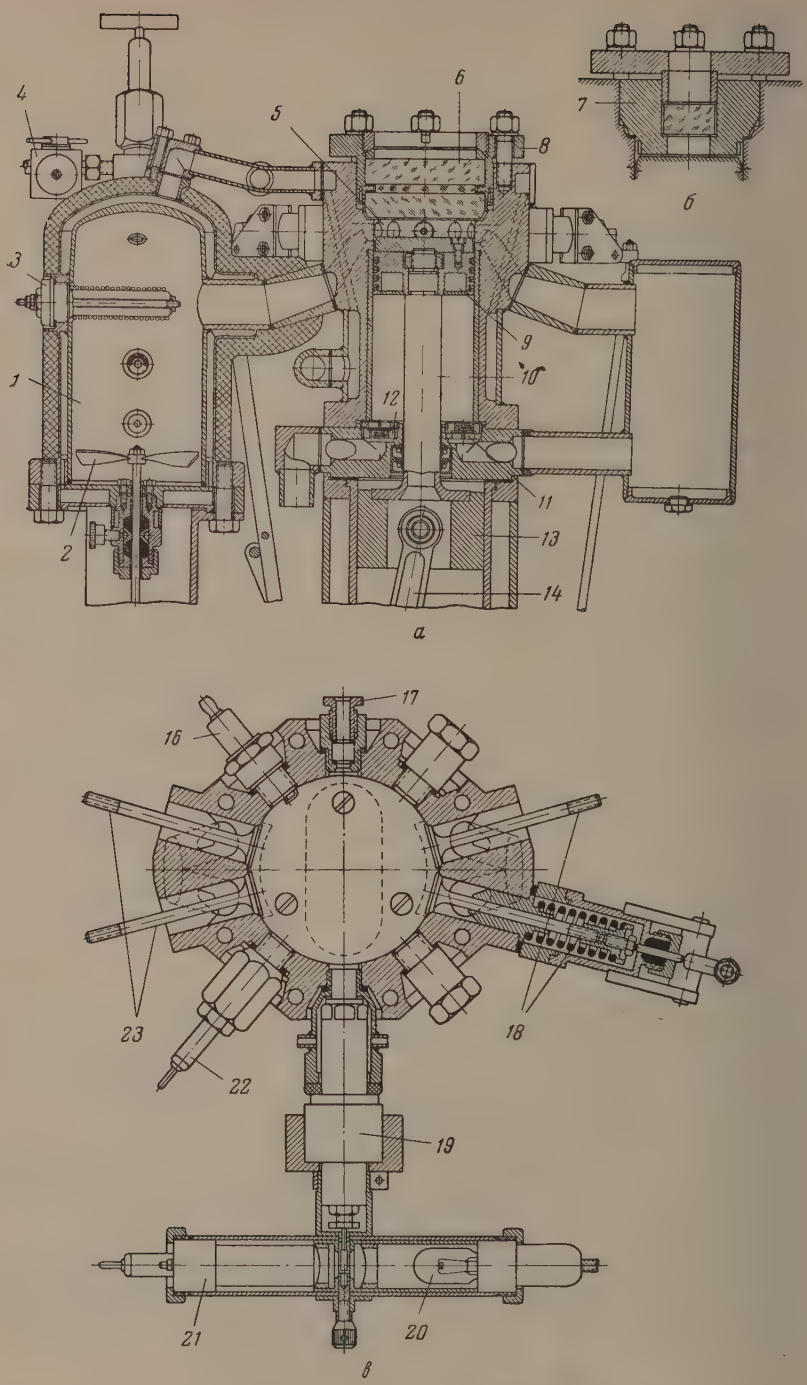


Рис. 1. Установка одиночных циклов. *а* — цилиндр с камерой сгорания № 1; *б* — камера сгорания № 2; *в* — разрез по цилиндру; *1* — резервуар; *2* — мешалка; *3* — электропечь; *4* — карбюратор: *5* — цилиндр; *6* — смотровое окно; *7* — крышка камеры сгорания № 2; *8* — крышка камеры сгорания № 1; *9* — поршень; *10* — шток; *11*, *12* — обратные клапаны; *13* — крейцкопф; *14* — шатун; *15* — устройство для регистрации подъема иглы форсунки; *16* — запальная свеча; *17* — кварцевое окно; *18* — выпускные клапаны; *19* — форсунка; *20* — лампа накаливания; *21* — фотоэлемент; *22* — пьезокварцевый индикатор; *23* — впускные клапаны

шая четкость изображения пламени. Здесь же представлены соответствующие диаграммы давления p и подъема иглы форсунки $И$* и указаны температуры $T_р$ и давление $p_р$ смеси в резервуаре, состав смеси (количество впрыскиваемого топлива во всех опытах было постоянным и составляло 45 *мг*) и номер распылителя форсунки.

На кадре 10,20 *мсек* (рис. 3,*а*) пунктиром намечены на основании других регистраций (см. ниже) примерные контуры топливной струи. На всех трех сериях фотографий ясно видны контуры фронта пламени, постепенно охватывающего все больший объем заряда. В камере № 1 этот процесс «распространения» происходит значительно быстрее, чем в камере № 2. На первых кадрах, где появляется пламя, в камере № 1 оно регистрируется в виде значительного числа малых очагов (рис. 3,*а* и *б*). Эти мелкие очаги, распространяющиеся (по видимости) впереди фронта пламени, особенно хорошо видны на рис. 3,*а* не только вначале, но и на последующих кадрах, например 11,10; 12,45 *мсек* и др. В камере № 2 (рис. 3,*в*) в первом кадре (2,65 *мсек*) регистрируется развитый турбулентный фронт пламени, занимающий значительную часть сечения камеры. Это указывает на то, что развитие очага пламени в камере сгорания в интервале времени между 2,25 и 2,65 *мсек* происходит со значительно большей скоростью, чем в последующих стадиях, поэтому для анализа начальной стадии сгорания требуется значительно большая скорость развертки, чем та, которую мы могли обеспечить. Большой начальной скорости развития пламени на диаграмме давления соответствует резкое повышение давления в начальной фазе сгорания и появление вибраций, характерных для ударной волны. Наоборот, диаграммы давления в камере № 1 показывают более плавное протекание процесса в соответствии с малой скоростью развития очага пламени в начальной фазе. Диаграммы давления хода расширения ясно показывают, что в камере № 2 сгорание длится, по крайней мере, больше 15 *мсек* после начала впрыска; этому же соответствует и продолжающееся свечение, фиксируемое при кинорегистрации.

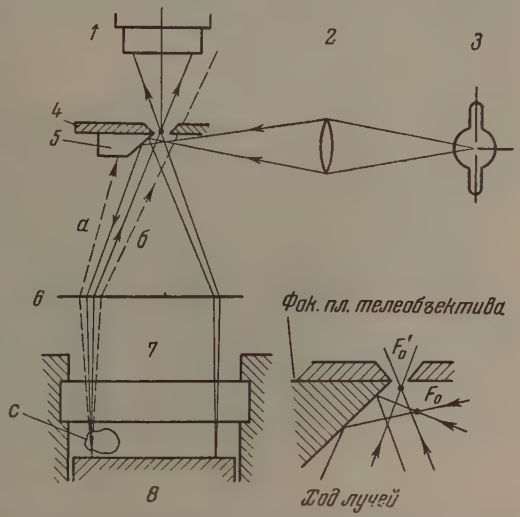


Рис. 2. Оптическая схема для шлирен-регистраций: *а* — лучи, отклоненные вследствие понижения и *б* — повышения плотности, в оптической неоднородности *с* не регистрируются. *1* — кинокамера; *2* — конденсор; *3* — источник света; *4* — диафрагма; *5* — призма (нож); *6* — телеобъектив; *7* — цилиндр; *8* — зеркало на поршне

Кинорегистрации пламени шлирен-методом. На рис. 4 и 5 приведены шлирен-регистрации сгорания в камере № 1, а на рис. 6 и 7—в камере № 2, а также соответствующие диаграммы давления и подъема иглы форсунки.

Серия регистраций на рис. 4 соответствует ненормально замедленному развитию процесса сгорания, как это видно из диаграммы давления. От-

* Вследствие несинхронности лучей применявшейся двухлучевой трубки осциллографа диаграмма подъема иглы форсунки отстает на 4,3° ПКВ (поворота коленчатого вала) от диаграммы давления, для которой нанесена шкала времени.

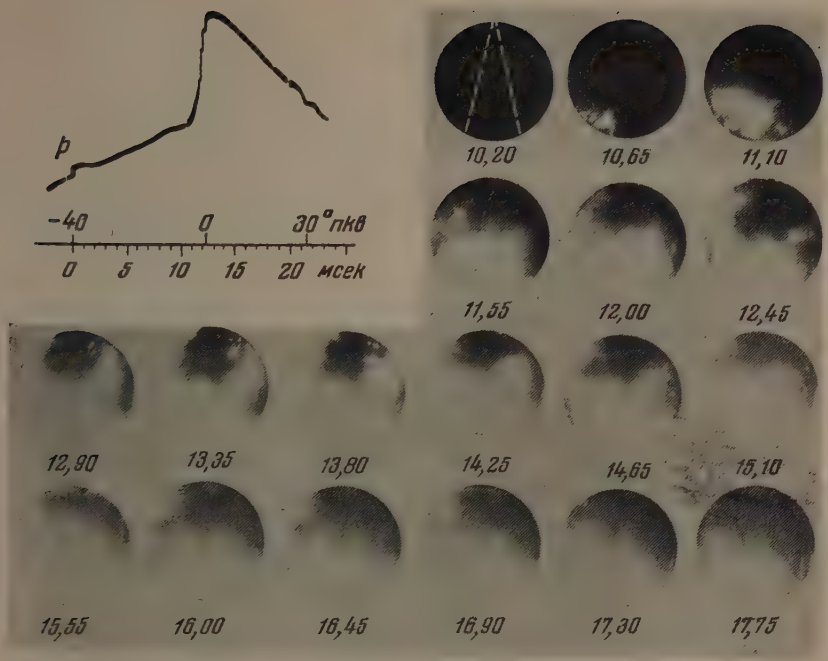
четливый фронт пламени впервые регистрируется на кадрах 10,65—11,10 *мсек*, после чего идет медленное увеличение объема, охваченного пламенем. На кадре 13,80 *мсек* появляется второй фронт пламени. До кадра 20,85 *мсек* обоими фронтами пламени еще не охвачен весь объем топливовоздушного заряда. На продолжающееся горение указывает и ход диаграммы давления.

Значительное увеличение температуры, а также давления конца сжатия (рис. 5) приводит к увеличению скорости испарения и сгорания, что видно из диаграммы давления. Здесь появление первого фронта пламени регистрируется на кадрах 5,30—5,75 *мсек* вблизи форсунки, а на кадрах 6,65—7,55 *мсек*—появление второго значительно большего фронта пламени. Начиная с этого момента, наблюдается резкое ускорение горения и появление вибраций (ударных волн) на диаграмме давления. Повышение давления вызывает также усиление послесвечения в части заряда, воспламенившегося, в первую очередь, подобно тому, как это регистрируется в зоне свечи в двигателях с искровым зажиганием.

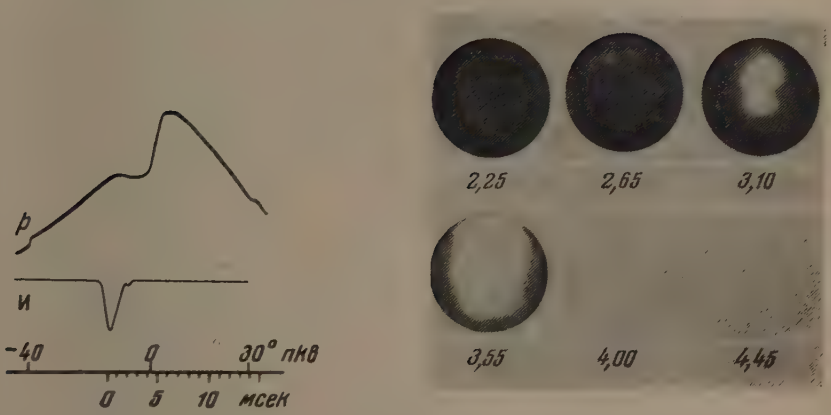
Для условий опытов, соответствующих серии кинорегистраций на рис. 3,*в*, представлена шлирен-регистрация на рис. 6. Здесь снова наблюдается резкий переход от отсутствия пламени к очагу пламени (кадры 2,65—3,10 *мсек*), охватывающему значительную часть объема камеры с последующим медленным увеличением объема очага до заполнения всего сечения камеры.

Процесс сгорания на рис. 7 развивается в условиях более низких температуры и давления и большей задержки, чем в предыдущем случае. Судя по диаграмме давления в момент времени около 4,5 *мсек* после начала впрыска, развивается интенсивный холоднопламенный процесс. На соответствующих кадрах 4,00—4,45 *мсек* и следующих регистрируется появление оптической неоднородности (указана стрелкой), которая, вероятно, и соответствует образованию очага холодного пламени и его распространению снизу вверх по камере сгорания. Дополнительным основанием для отнесения оптической неоднородности к холоднопламенной реакции является тот факт, что на соответствующих регистрациях при впрыске топлива в азот в этом месте камеры оптическая неоднородность такого вида не наблюдается. Распространение холодного пламени продолжается, повидимому, до кадра 7,10 *мсек*, и на кадре 7,55 *мсек* переходит в горячее самовоспламенение. Таким образом применение шлирен-регистраций позволяет наблюдать в некоторых случаях образование и распространение холодного и горячего пламени. Отметим, что с интенсивным холоднопламенным процессом связано в данном случае быстрое сгорание всей топливовоздушной смеси (как это видно на кадрах 7,55—7,95 *мсек*) с резким повышением давления и образованием ударных волн.

О природе точечных очагов свечения. Для выяснения природы точечных очагов свечения сопоставим две серии регистраций, полученных прямой съемкой (рис. 3,*а*) и шлирен-методом (рис. 8) при совершенно одинаковых условиях. Как ясно видно на шлирен-регистрациях, точечные очаги свечения (см. схему кадра 11,55 *мсек*) образуются позади фронта пламени, в среде сгоревшего газа. При прямой съемке малоактиничный фронт пламени не регистрируется. Поэтому происхождение светящихся точек следует связывать не с очагами самовоспламенения, а с усилением свечения твердых продуктов распада углеводородов. Так как аналогичное явление — свечение точечных очагов — наблюдалось также при самовоспламенении гомогенных смесей [8], их возникновение, повидимому, свойственно вообще двустадийному самовоспламенению и обязано, вероятно, образованию и последующему распаду в пламени непредельных углеводородов с двойной и тройной связью. В условиях дизельного горения дополнительной причиной для распада углеводородов могут являться локальные колебания в соотношении топлива и воздуха в сторону сильного переобогащения. Во всяком случае, из этих



а



б

Рис. 3. Прямые кинорегистрации пламени: *а*—Опыт 68: $T_р = 120°$ С. $p_р = 1,5$ ата; $\alpha = 1,6$; распылитель № 1, топливо — керосин; *б*—Опыт 69: $T_р = 140°$ С; $p_р = 2,5$ ата; $\alpha = 2,5$; распылитель № 1, топливо—керосин;

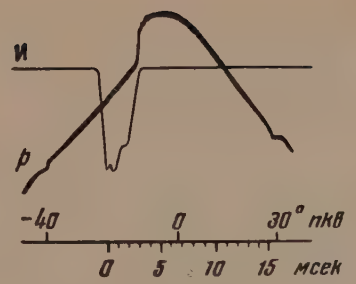
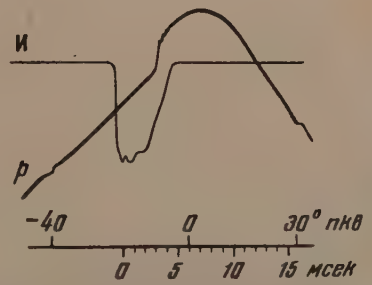


Рис. 3, *в*



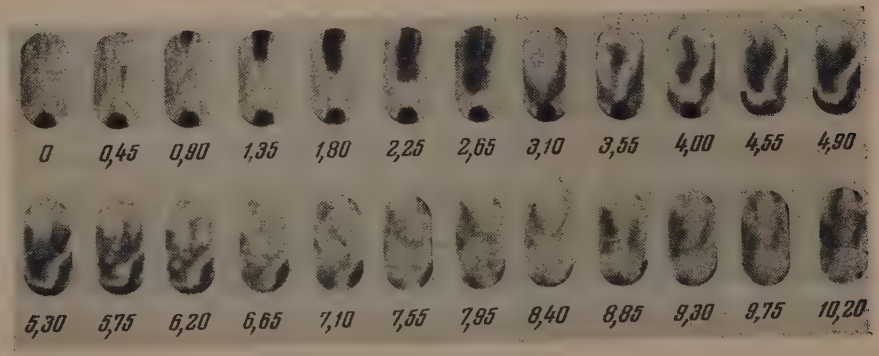


Рис. 6

Рис. 3. Прямые кинорегистрации пламени: *в*—Опыт 191: $T_р = 172°$ С; $p_р = 2$ ата; $\alpha = 1{,}9$; распылитель № 2; топливо—керосин

Рис. 6. Шлирен-регистрация пламени, опыт 211. $T_р = 172°$ С; $p_р = 2$ ата; $\alpha = 1{,}9$; распылитель № 2; топливо—керосин

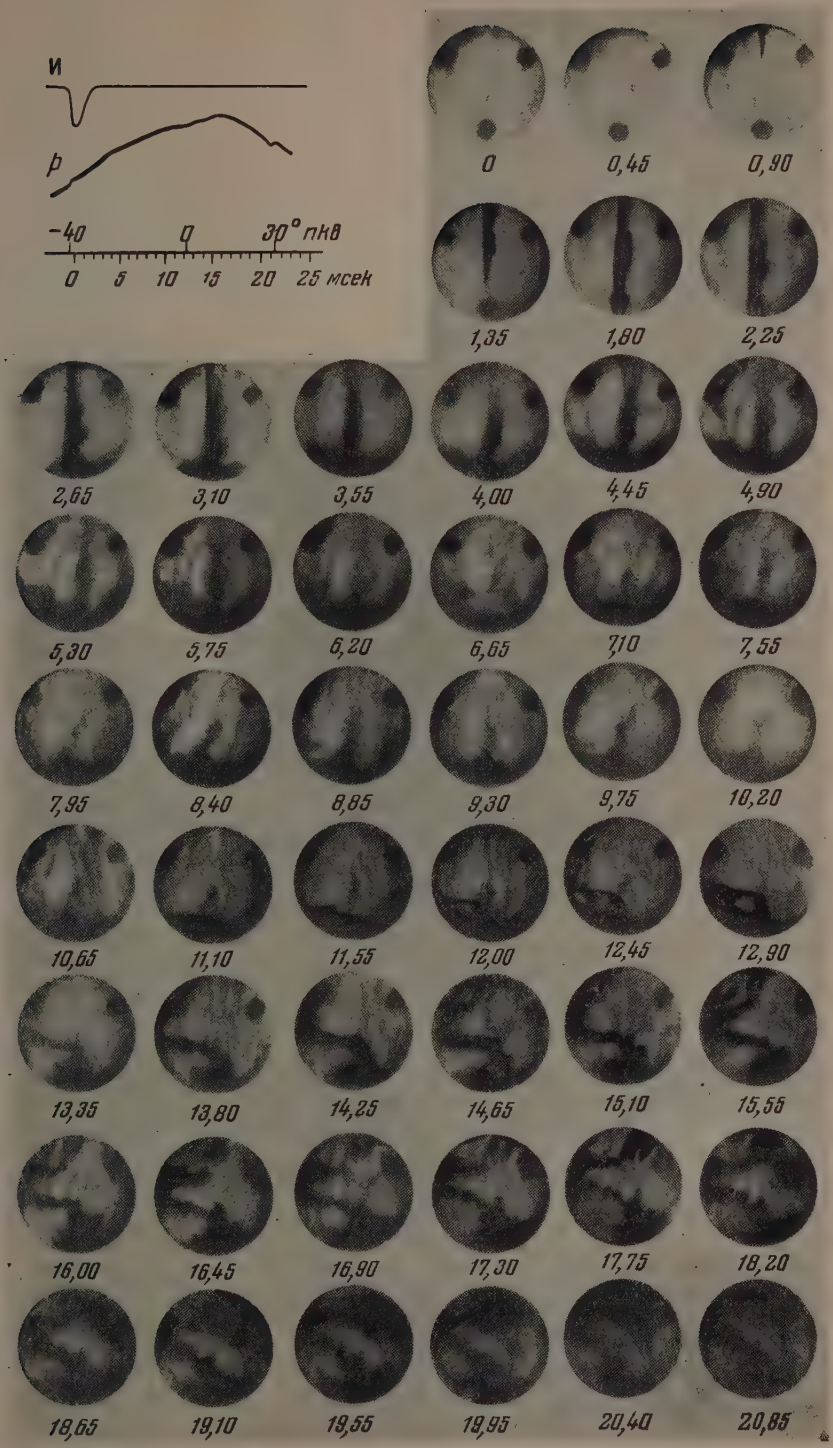


Рис. 4. Шлирен-регистрация пламени, опыт 164. $T_р = 122°$ С; $p_р = 1{,}35$ ата; $\alpha = 1{,}4$; распылитель № 1; топливо—керосин

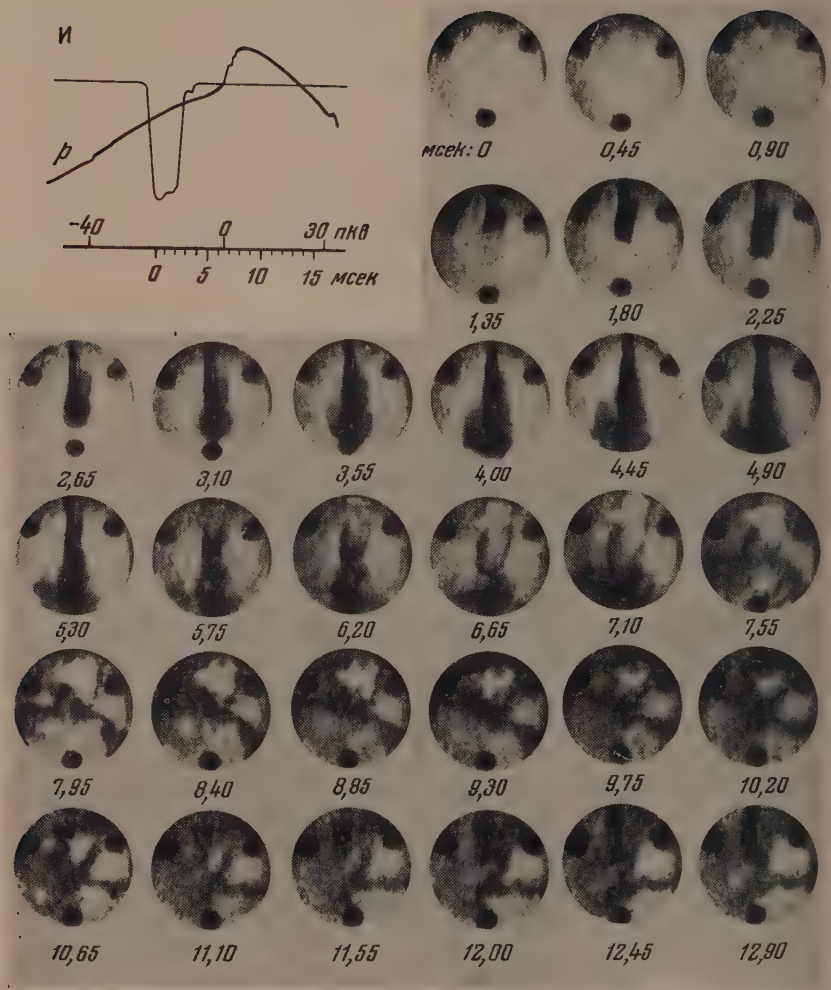
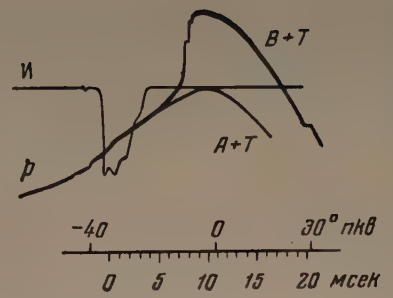


Рис. 5. Шлирен-регистрация пламени, опыт 217. $T_р = 172°$ С; $p_р = 1{,}6$ ата; $\alpha = 1{,}5$; распылитель № 2; топливо — высокоцетановое



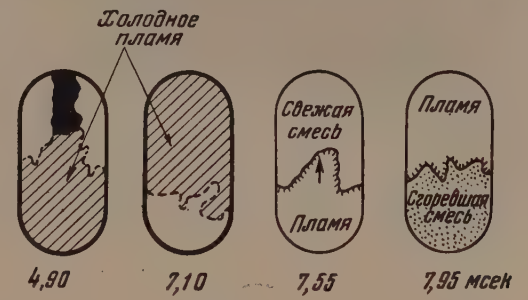


Рис. 7. Шлирен-регистрация пламени, опыт 205/206. $T_р = 115°$ С; $p_р = 1{,}2$ ата; $\alpha = 1{,}3$; распылитель № 2; топливо — керосин, $B + T$ — впрыск топлива в воздух $A + T$ — впрыск топлива в азот

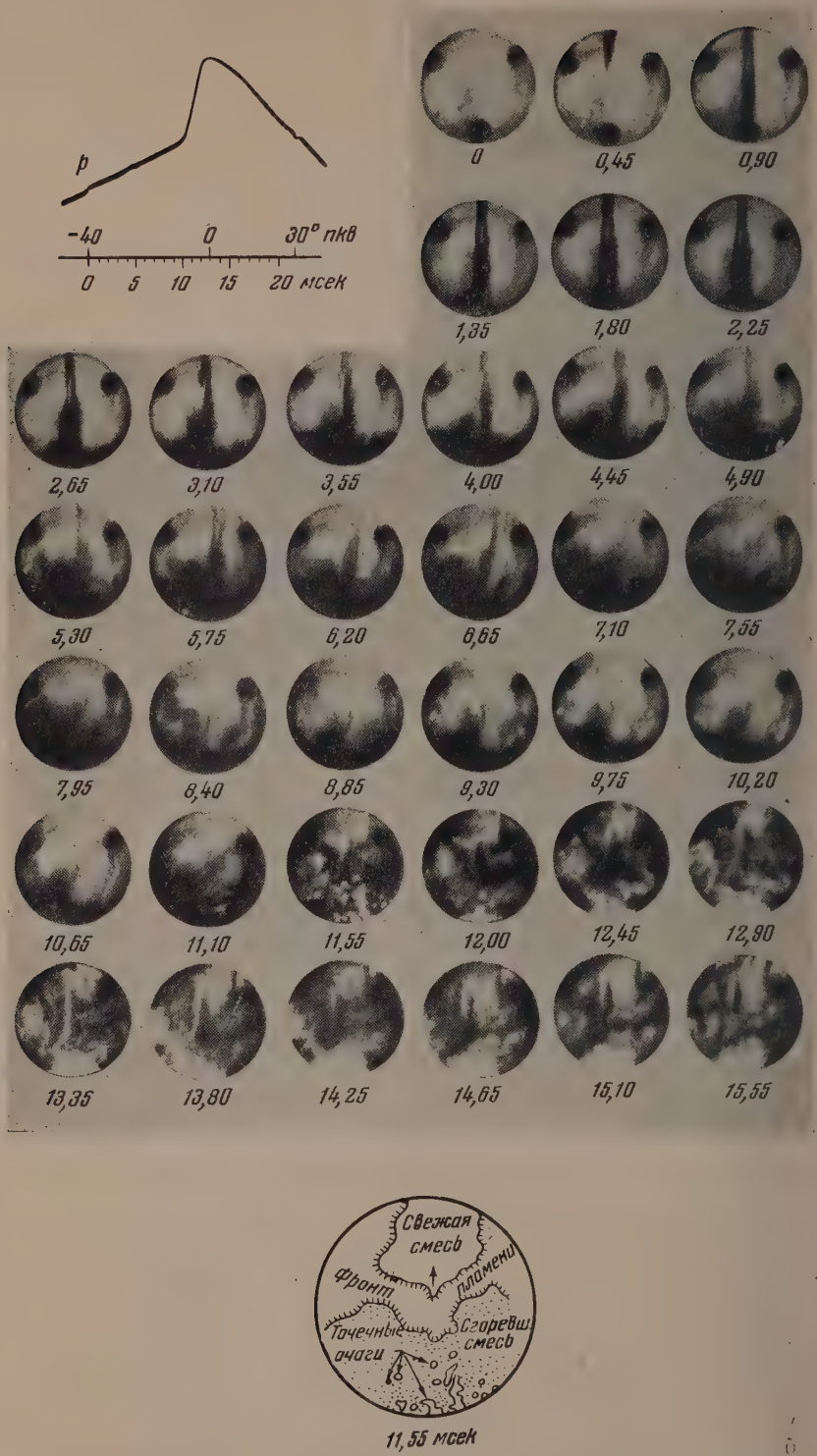


Рис. 8. Шлирен-регистрация пламени, опыт 74. $T_р = 120°$ С; $p_р = 1{,}5$ ата; $\alpha = 1{,}6$; распылитель № 1; топливо—керосин

пытов следует, что нет никаких оснований предполагать, что в развитии орения какую-то роль играет прогрессивное увеличение числа точечных чагов самовоспламенения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В развитии горения в дизеле, как показывают наши опыты, существенную роль играет образование и распространение небольшого числа турбулентных фронтов пламени; однако скорость распространения этих пламен, отличие от гомогенных смесей, может сильно колебаться в зависимости т развития процесса смесеобразования. Возможно, например, увеличение ассовой скорости при замедлении видимого распространения пламени, огда смесеобразование идет в процессе самого горения. Этот случай следует рассматривать как явление диффузионного горения (рис. 6).

Из сказанного следует, что в дизельном цикле объемная скорость аспространения пламени не может служить основой для расчета массовой корости сгорания и скорости повышения давления, поскольку остаются еопределенными концентрация топлива и степень гомогенности сгорающего заряда. Само понятие скорости распространения пламени в дизельном цикле в известной степени теряет физическую определенность.

Неприменимость к дизельному циклу количественных методов анализа, аимствованных непосредственно из теории горения гомогенных смесей, ожет быть пояснена следующим примером. Скорость повышения давления ри горении гомогенной смеси в замкнутом объеме определяется известным ыражением:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{kpsu_{\text{т}}(r-1)}{V_{\text{св.г}}},$$

де k — показатель адиабаты сжатия свежего газа, s — поверхность турбулентного фронта пламени, $u_{\text{т}}$ — скорость распространения турбулентного пламени относительно свежего газа, r — коэффициент расширения газа при сгорании, $V_{\text{св. г}}$ —объем свежего газа.

При распространении пламени в условиях дизеля, при одновременно идущем смесообразовании неопределенными величинами являются $u_{\text{т}}$, ак отмечалось ранее, и r, вследствие неопределенности состава смеси для всего фронта пламени, благодаря чему утрачивается возможность аналитического расчета по приведенной формуле.

В то же время приведенный экспериментальный материал показывает, то характер и вид индикаторной диаграммы существенно зависят от скорости развития очага пламени, особенно в начальной стадии процесса. Поэтому скорость распространения пламени в этой стадии приобретает значение фактора, контролирующего дальнейшее развитие процесса.

При интенсивном холоднопламенном процессе и большой скорости развития начального очага самовоспламенения сгорание в дизеле сопровождается образованием ударных волн (рис. 7). В отличие от двигателя с искровым зажиганием ударные волны рождаются в начальной, а не в конечной стадии горения. В то же время сам факт их образования указывает на родство природы самовоспламенения впрыснутого топлива с детонационным самовоспламенением последней части заряда при искровом зажигании.

Быстрое и плавное развитие процесса сгорания, а также его полнота в дизеле непосредственно зависят от полноты испарения топлива и однородности его распределения по воздушному заряду; в то же время для быстрого развития процесса самовоспламенения необходимо наличие значительных градиентов концентрации, как это отмечалось в работе [1]. Таким образом в дизеле имеется неизбежная противоречивость в отношении требований к смесеобразованию для развития стадий самовоспламенения и сгорания. Это противоречие частично разрешают конструктивными мерами и улучшением химических качеств топлив.

ВЫВОДЫ

1. При развитии горения в дизеле существенную роль играют образование и распространение небольшого числа турбулентных фронтов пламени.

2. Развитие индикаторной диаграммы в дизеле определяется главным образом скоростью распространения пламени в начальной стадии.

3. При интенсивном холоднопламенном процессе и большой скорости развития начального очага самовоспламенения начальная стадия процесса в дизеле сопровождается образованием ударных волн.

4. Быстрое и полное сгорание в дизеле зависит от полноты испарения топлива и равномерности его распределения по воздушному заряду.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
20.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Соколик и В. Я. Басевич. Журн. физ. химии, 28, 1935, 1954.
2. A. M. Rothrock, SAE, Journ., 34,203, 1934.
3. A. M. Rothrock, C. D. Waldron, NACA, Rep. 561, 1936.
4. A. M. Rothrock, C. D. Waldron, NACA, Rep. 588, 1937.
5. O. Holfelder, V.D.I., Forschungsheft 374, 1935.
6. A. Negel, Schriften d. Deutsch. Akad. d. Luftfahrtforchung, No. 9, 265, 1939.
7. C. D. Miller, SAE, Journ., 53, 719, 1945.
8. C. F. Taylor, E. S. Taylor, J. C. Livengood, W. A. Russel, W. A. Leary, SAE, Quart. Trans., 4, 232, 1950.

О ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДА РАЗДЕЛЬНОГО КАЛОРИМЕТРИРОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ ЛАМИНАРНОГО ГАЗОВОГО ПОТОКА (НА ПРИМЕРЕ РЕАКЦИИ РАСПАДА ОЗОНА)

А. М. Маркевич

Единственным надежным методом, позволяющим уверенно решать вопрос о роли гомогенной и гетерогенной составляющих в суммарной реакции, является метод раздельного калориметрирования, предложенный А. А. Ковальским [1, 2]. Этим методом А. А. Ковальским впервые была показана роль катализатора как инициатора объемных цепей в реакции восстановления сернистого газа окисью углерода. Этот эксперимент явился доказательством высказывавшегося и ранее рядом авторов предположения о существовании гетерогенно-гомогенных процессов. Позднее этим же методом [3] была установлена гомогенная природа темновой реакции хлора с водородом и было показано, что инициирование этой реакции связано только со стенками реакционного сосуда. В работе по изучению реакции окисления пропана, катализируемой бромистым водородом [4], применяя метод А. А. Ковальского, удалось зафиксировать наличие начальной инициирующей стадии реакции.

Следует указать также на работы М. В. Полякова с сотрудниками [5], в которых установлен ряд интересных явлений, например наличие двух максимумов на кривой разогрева для реакции окисления метана в присутствии окислов азота.

Известно, что метод раздельного калориметрирования [1] основан на использовании теплового эффекта реакции и измерении соответствующих разогревов реагирующей газовой смеси внутри реакционного сосуда. С этой целью внутри реакционного сосуда устанавливается дифференциальная термопара, спаи которой расположены в центре и у стенки сосуда. Изоляцией для термопары служат тонкие стеклянные капилляры. Определяемая таким образом разность температур ΔT пропорциональна тепловому эффекту и в этом смысле измеряет скорость реакции. В то же время величина ΔT существенно зависит от режима тепловыделения. Если тепло выделяется равномерно во всем объеме реакционного сосуда, т. е. если имеет место чисто гомогенная реакция, то для цилиндрического реакционного сосуда

$$\Delta T_1 = \frac{q_1}{4\pi\lambda}, \tag{1}$$

где λ — теплопроводность реагирующей смеси и q_1 — количество тепла, выделяющегося в единицу времени на единице длины реакционного сосуда. Если же режим тепловыделения отвечает чисто гетерогенному процессу, т. е. если тепловыделение осуществляется только на поверхности реакционного сосуда (следовательно, и на поверхности центрального капилляра, изготовленного из того же материала, что и реакционной сосуд), то для цилиндрического сосуда в этом случае

$$\Delta T_2 = \frac{q_2}{4\pi\lambda}\frac{2r}{R+r}\ln\frac{R}{r}, \tag{2}$$

где r—радиус центрального капилляра; R — радиус реакционного сосуда и q_2 имеет тот же смысл, что и q_1, с той лишь разницей, что тепло выделяется только на поверхности.

Если независимым способом измерить скорость реакции и определить по этим данным величину q, то по выражениям (1) и (2) легко вычислить разогрев ΔT. Совпадение вычисленных значений ΔT и найденных на опыте разогревов позволит легко определить тип реакции

Однако применимость выражения (1) или (2) оказывается возможным только в случае чисто гетерогенного или чисто гомогенного типа реакции. В смешанном случае, когда имеются и гомогенная и гетерогенная составляющие, общий разогрев ΔT определится как сумма ΔT_1 и ΔT_2:

$$\Delta T = \Delta T_1 + \Delta T_2 = \frac{q_1}{4\pi\lambda} + \frac{q_2}{4\pi\lambda}\frac{2r}{R+r}\ln\frac{R}{r}, \qquad (3)$$

где $q = q_1 + q_2$ представляет общий тепловой эффект реакции за единицу времени, отнесенный к единице длины реакционного сосуда.

При исследовании роли катализатора последний может быть нанесен в виде тонкого покрытия либо на поверхность реакционного сосуда, либо на центральный капилляр.

В первом случае при чисто гетерогенном процессе $\Delta T=0$, поскольку все тепло будет выделяться только на стенках реакционного сосуда. Если же в этих условиях возникает чисто гомогенная реакция, то разогрев определится выражением (1). В случае смешанного процесса наблюдаемые на опыте разогревы будут меньше ΔT_1 и должны заключаться в пределах

$$0 \leqslant \Delta T_{\text{опыт}} \leqslant \Delta T_1.$$

Во втором случае при нанесении катализатора только на центральный капилляр для чисто гетерогенного процесса имеем

$$\Delta T_3 = \frac{q_3}{2\pi\lambda}\ln\frac{R}{r}. \qquad (4)$$

Чисто гомогенная реакция и в этом случае будет описываться выражением (1). Для смешанного процесса наблюдаемые разогревы должны заключаться в пределах

$$\Delta T_1 \leqslant \Delta T_{\text{опыт}} \leqslant \Delta T_3.$$

Надежность экспериментальных данных, полученных при помощи метода А. А. Ковальского, основы которого изложены выше, для случая, когда катализатор нанесен на центральный капилляр, можно иллюстрировать следующим простым расчетом. Ели принять, что диаметры реакционного сосуда и центрального капилляра соответственно равны 30 и 0,5 *мм*, то для равных скоростей реакции отношение разогревов чисто гетерогенного и чисто гомогенного процессов составит $\Delta T_3/\Delta T_1 = 2\ln(R/r) = 8{,}2$. Столь большая разница наблюдаемых эффектов позволяет делать уверенные выводы о характере тепловыделения в реакционном сосуде.

В настоящей работе сделана попытка применить метод раздельного калориметрирования для режима непрерывного ламинарного газового потока. Главной задачей при этом являлась проверка возможности количественных измерений, поскольку именно эта сторона составляет основную ценность метода. В качестве объекта была выбрана реакция распада озона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При конструировании реакционного сосуда и устройстве его обогрева необходимо было создать не только изотермические условия в реакционной зоне, но также обеспечить строго ламинарный режим газового потока. На рис. 1 изображена схема применявшегося в работе реакционного сосуда, который состоял из двух спаянных вместе секций. Первая по ходу газа секция (на рисунке слева) состояла из змеевикового подогревателя, обогревавшегося электрической печью, с самостоятельным питанием. В первой секции поступающий свежий газ нагревался до температуры реакции. Вторая секция представляла собой цилиндрическую трубку диаметром 29 *мм*, длиной

550 *мм*, с двумя отводами для отбора проб газа. Участок между этими двумя отводами являлся собственно реакционной зоной. Длина реакционной зоны составляла 465 *мм*. Для создания ламинарного потока в реакционной зоне переход из первой секции во вторую был выполнен в виде конуса с углом раствора около 17°. Реакционная часть прибора находилась в специальной электрической печи с самостоятельным питанием. Весь сосуд был изготовлен из стекла марки 3С-5.

Разогрев ΔT измерялся дифференциальной термопарой нихром-константан, изготовленной из проволоки диаметром 0,05 *мм*. Оба спая термопары помещались в стеклянные капилляры, один из которых («центральный») был расположен по оси сосуда,

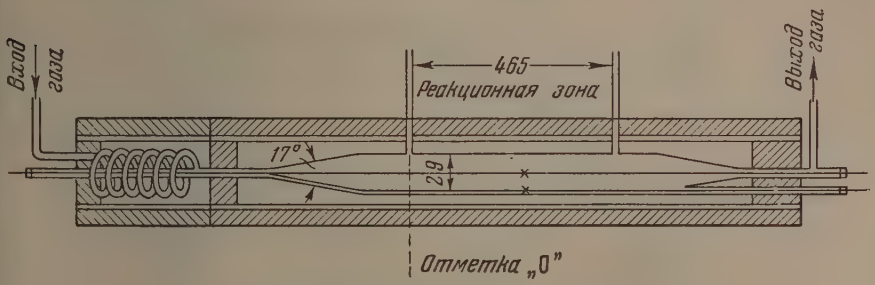


Рис. 1. Схема реакционного сосуда

второй — непосредственно у стенки. Оба капилляра проходили сквозь весь сосуд, и концы их находились при комнатной температуре. Диаметр капилляров варьировался в различных сериях опытов: центрального капилляра — в пределах от 0,60 до 1,05 *мм*; бокового — от 0,7 до 0,8 *мм*. Оба спая термопары располагались по возможности строго в плоскости, перпендикулярной оси реакционного сосуда. При этом при помощи специального устройства имелась возможность перемещать термопару по всей длине реакционной зоны, не нарушая взаимного расположения спаев. Это позволяло измерить разогрев ΔT во всех сечениях реакционной зоны. Величина разогрева ΔT измерялась по показаниям зеркального гальванометра, включенного в цепь дифференциальной термопары.

Для исследования была выбрана реакция распада озона, которая изучалась как в присутствии катализатора, так и в чистом реакционном сосуде.

В специальной серии контрольных опытов, которая была проведена в начале работы, тепловыделение на поверхности центрального капилляра было осуществлено при помощи нагрева этого капилляра электрическим током. Для этого участок центрального капилляра, расположенный в цилиндрической части прибора, был покрыт слоем серебра. Длина посеребренного участка составляла 370 *мм*. Диаметр капилляра вместе с серебряным покрытием был $0{,}70 \pm 0{,}01$ *мм*. Сопротивление серебряного слоя равнялось 29,0 Ω. Контакт серебряного покрытия с подводящими проводниками осуществлялся при помощи оловянной фольги и оказался достаточно надежным. Сопротивление всей системы с подводящими проводниками было 32,2 Ω. Измерения были проведены как для статических условий, в отсутствие потока газа, так и в потоке для различных значений Re. Эти данные позволили определить выделившееся в реакционном сосуде тепло двумя способами: просто как джоулево тепло и через величины разогревов ΔT.

Полученные результаты даны в табл. 1 и на рис. 2, где представлена величина разогрева ΔT по длине реакционного сосуда. Все измерения проведены при заполнении реакционного сосуда воздухом при комнатной температуре и атмосферном давлении. Капилляр обогревался током 0,060 A при напряжении на подводящих проводниках 1,925 V. Жирная кривая получена в опыте, проведенном в отсутствие потока при Re=0; кривые *1*, *2*, *3* и *4* отвечают опытам, проведенным в потоке воздуха при значениях Re соответственно 26, 52, 104 и 175. Расход воздуха в *см*³/*мин* показан в графе *W*. Извилистый ход кривых ΔT обусловлен

неравномерностью серебряного покрытия и соответственно неравномерным омическим сопротивлением по длине капилляра.

Расчет полного количества тепла Q, выделяющегося во всей реакционной зоне, может быть проведен при помощи выражения (4). Интегрируя

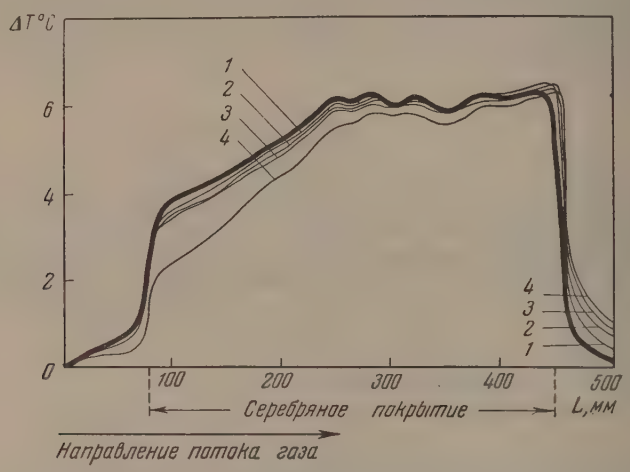


Рис. 2. Кривые ΔT при обогреве центрального капилляра электрическим током для различных коэффициентов Рейнольдса. Жирная кривая получена для Re=0. Кривые *1*, *2*, *3* и *4* получены в потоке воздуха при Re = 26, 52, 104 и 175

это выражение в пределах от 0 до L, где L — длина реакционной зоны, и, замечая, что $\int\limits_0^L q_3 dL = Q$, имеем

$$\int\limits_0^L \Delta T dL = S = \frac{Q}{2\pi\lambda} \ln \frac{R}{r},$$

откуда

$$Q = \frac{2\pi\,\lambda S}{\ln \frac{R}{r}}, \tag{5}$$

где S — площадь, ограниченная кривой разогрева ΔT.

Найденные таким образом числовые значения S и Q приведены внизу табл. 1. При этих вычислениях величина теплопроводности воздуха при 24°С была взята в соответствии с литературными данными равной $6{,}34 \times \times 10^{-5}$ *кал/см сек град* [6].

С другой стороны, эта же величина Q может быть вычислена по закону Ленца — Джоуля: $Q = 0{,}24 \cdot 0{,}06^2 \cdot 29 = 0{,}0250$ *кал/сек*.

Сопоставление этих (найденных различными путями) величин тепловыделения Q показывает, что расхождение между ними в области Re < 100 составляет 10 и меньше процентов. Ошибка в определении Q лишь незначительно связана с величиной Re и зависит скорее от точности определения площади S (табл. 1). Лишь при Re=175 ошибка возрастает до 15%.

Рассмотрение графика (кривая *4* рис. 2) показывает, что в этом случае ошибка связана с отклонениями в измерении ΔT, наблюдающимися только в левой части графика, т. е. в головной по ходу газа части реакционного сосуда. Специальными опытами, в которых направление

потока газа менялось на обратное, было установлено, что при Re>100—150 такое отклонение вызвано нарушением ламинарного режима в конусной части сосуда.

Таблица 1

Экспериментальные данные и сопоставление ошибок измерения тепла, выделяющегося в реакционном сосуде при обогреве центрального капилляра электрическим током для различных скоростей газового потока

L, см	ΔT, °C				
	Re = 0	Re = 26	Re = 52	Re = 104	Re = 175
0	0,04	0,04	0,04	0,06	0,04
2	0,24	0,23	0,28	0,27	0,24
4	0,55	0,43	0,59	0,51	0.28
6	0,82	0,59	0,90	0,74	0,31
8	2,97	2,74	3,05	3,01	1,68
10	3,86	3,63	3,55	3,48	2,42
12	4,06	3,91	3,75	3,63	2,77
14	4,34	4,18	3,97	4,02	3,20
16	4,66	4,53	4,38	4,44	3,63
18	4,97	4,88	4,75	4,60	4,14
20	5,19	5,08	5,00	4,85	4,40
22	5,62	5,55	5,43	5,30	4,92
24	6,10	6,02	5,90	5,82	5,46
26	6,08	5,97	5,90	5,90	5,58
28	6,38	6,31	6,20	6,20	5,90
30	5,97	5,97	5,98	6,07	5,78
32	6,05	6,08	6,23	6,03	5,78
34	5,86	5,90	5,90	5,85	5,60
36	5,90	5,97	5,93	5,82	5,70
38	6,20	6,30	6,24	6,15	6,00
40	6,16	6,24	6,24	6,13	5,98
42	6,29	6,42	6,44	6,28	6,20
44	6,05	6,50	6,60	6,44	6,40
46	1,44	2,00	2,34	2,54	2,61
48	0,35	0,82	1,13	1,37	1,45
50	0,23	0,54	0,82	0,97	1,13
W, см³/мин	0	500	1000	2000	3400
S, град см	218	216	214	212	198
Q, кал/сек	0,0234	0,0231	0,0229	0,0227	0,0213
Ошибка, %	7	8	9	10	15

Вывод основных уравнений метода раздельного калориметрирования предполагает, что закон теплопередачи внутри реакционного сосуда определяется только теплопроводностью и не учитывает возможности передачи тепла конвекцией. В то же время очевидно, что при больших тепловыделениях Q и соответственно больших ΔT конвективная составляющая в суммарной теплопроводности будет возрастать. Это обстоятельство накладывает ограничения на метод раздельного калориметрирования, вынуждая проводить измерения при относительно малых ΔT (а следовательно, и соответственно малых Q), когда конвективной составляющей можно пренебречь.

Оценка допустимых значений ΔT была проведена следующим образом. Согласно выражению (4) разогрев ΔT, при прочих равных условиях, есть линейная функция от q. Для проверки этой зависимости были измерены значения ΔT и соответствующие им значения силы тока i в цепи, включенной для обогрева капилляра. Измерения были проведены при фиксированном положении спаев дифференциальной термопары при комнатной температуре, заполнении сосуда воздухом и при Re=0. Результаты этих опытов представлены на рис. 3, где по осям отложены разогрев ΔT в °C и квадрат силы тока в относительных единицах. Числовые данные помещены в табл. 2.

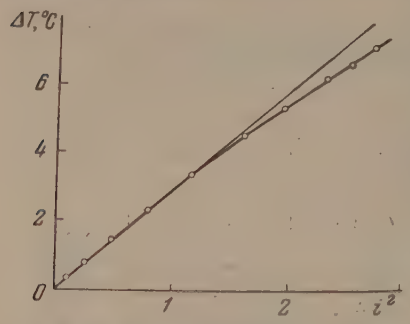


Рис. 3. Проверка линейной зависимости значений ΔT от тепла, выделяющегося на центральном капилляре. Получено при комнатной температуре для воздуха при Re = 0

Результаты этих опытов показывают, что при $\Delta T < 4°$ сохраняется хорошая линейная зависимость. При $\Delta T > 4°$ отмечается понижение разогрева ΔT и соответствующее отклонение от линейной зависимости, которое при $\Delta T = 6°$, как это следует по данным рис. 3, составляет около 5%.

Заметим, что подобный прием обогрева центрального капилляра и замеров соответствующих значений ΔT и i может быть использован

Таблица 2

Значения ΔT при различных режимах обогрева центрального капилляра электрическим током

i, mA	$i^2 = q$ в относительных единицах	ΔT, °C	i, mA	$i^2 = q$ в относительных единицах	ΔT, °C
0	0,0	0	40	1,60	4,48
10	0,10	0,32	44	1,94	5,31
16	0,256	0,79	48	2,30	6,23
22	0,484	1,45	50	2,50	6,63
28	0,785	2,34	52	2,70	7,16
34	1,155	3,36			

как метод для нахождения коэффициентов теплопроводности газов λ, поскольку, согласно (4)

$$\lambda = \frac{q}{2\pi\,\Delta T} \ln \frac{R}{r}.$$

Возвращаясь к опытам, проведенным в условиях потока газа, при которых ΔT составляло до 6°C (рис. 2), легко видеть, что указанные в табл. 1 погрешности должны быть отнесены главным образом за счет конвективных явлений, не связанных с потоком.

Резюмируя эту часть работы, можно сделать тот вывод, что метод раздельного калориметрирования может быть количественно применен для измерений, проводимых в условиях потока газа при Re < 100.

Исследование реакции распада озона. В качестве объекта дальнейшей работы была выбрана реакция распада озона.

Удобство применения этой реакции для наших целей заключалось в том, что в результате распада озона образуется только единственный продукт — кислород, и поэтому теплота реакции всегда может быть легко вычислена

только на основе данных анализа содержания озона. Существенным оказалось также то обстоятельство, что реакция распада озона

$$O_3 \rightarrow {}^3/_2\, O_2 + 34 \text{ ккал}$$

может быть проведена как в чистом стеклянном сосуде, где она идет с хорошо измеримой скоростью в интервале температур 130—200°С, так и при более низких температурах на катализаторе.

Озон получался из технического кислорода, который перед подачей из баллона в озонатор предварительно осушался серной кислотой. Содержание озона определялось путем поглощения его 5%-ным раствором иодистого калия с последующим титрованием иода тиосульфатом натрия. Количество вступившего в реакцию озона определялось по разнице концентраций на входе и выходе из рабочей части реакционного сосуда. Содержание озона в кислороде варьировалось, но не превышало 4% по объему. Все опыты с озоном проведены при атмосферном давлении.

При расчете опытных данных необходимо знание коэффициента теплопроводности газа. В данной работе коэффициент теплопроводности озонированного кислорода всегда принимался равным коэффициенту теплопроводности чистого кислорода.

Каталитический распад озона исследовался в двух сериях опытов. В первой серии катализатор наносился только на центральный капилляр; во второй серии — только на стенку реакционного сосуда. Катализатором служила перекись бария, промотированная окисью серебра [7]. На стеклянную поверхность катализатор наносился в виде водной суспензии. Этот катализатор обладал весьма высокой активностью и энергично работал уже при 40°С. Однако активность катализатора быстро падала, и через 5—8 час. работы катализатор практически нацело отравлялся.

В опытах первой серии катализатор был нанесен на центральный капилляр на участке 215 *мм*. Диаметр капилляра равнялся 1,05 *мм*.

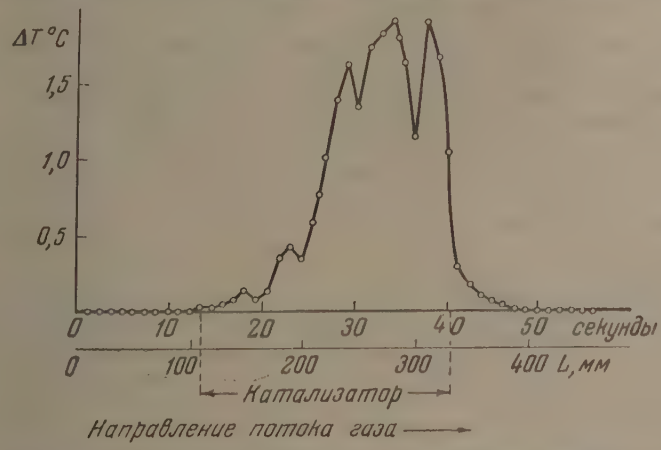


Рис. 4. Опыт № 39. Катализатор на центральном капилляре. Температура 50,4°С. Концентрация озона на входе в реакционный сосуд равна 0,358%; реагирует 0,049%. Скорость струи равна 275 *см³/мин* (Re = 13). S = 21,1 *град см*

Толщина слоя нанесенного катализатора в среднем составляла около 0,15 *мм*. Таким образом толщина капилляра с нанесенным катализатором составляла 1,30—1,40 *мм*. При расчетах этой серии опытов диаметр капилляра ($d = 2r$) принимался равным 1,30 *мм*.

Результаты одного из опытов представлены на рис. 4 и в табл. 3. Нанесенные на графике величины разогревов получены после двухчасовой работы катализатора в стабильных условиях (постоянство температуры и исходной концентрации озона).

В начале опыта активность катализатора была выше и значительно равномернее по длине покрытого катализатором участка. В ходе опыта активность падала, на что указывало постепенное повышение концентрации озона в конце реакционной зоны, а также прямое измерение величины ΔT. Характерно, что падение активности прежде всего сказывается в головной части реакционной зоны, что указывает, повидимому, на отравление катализатора. Последнее, возможно, связано с тем, что поступающий

Таблица 3

Значения ΔT в опыте № 39 с катализатором, нанесенным на центральный капилляр. Температура 50,4° С. Скорость струи 275 *см³/мин*

t, секунды	ΔT, °С	*t*, секунды	ΔT, °С	*t*, секунды	ΔT, °С
0	0	19,52	0,07	39,00	1,69
1,22	0	20,74	0,13	40,22	1,06
2,44	0	21,96	0,35	41,44	0,30
3,66	0	23,18	0,42	42,66	0,18
4,88	0	24,40	0,35	43,88	0,11
6,10	0	25,62	0,59	45,10	0,08
7,32	0	26,84	1,01	46,32	0,07
8,54	0	28,06	1,40	47,54	0,04
9,75	0	29,24	1,54	48,76	0,03
10,98	0	30,46	1,34	49,98	0
12,20	0	31,68	1,75	51,20	0
13,42	0,02	32,90	1,82	52,42	0
14,64	0,02	34,12	1,94	53,64	0
15,86	0,04	35,34	1,64	54,86	0
17,08	0,07	36,56	1,16	56,08	0
18,30	0,13	37,78	1,93	—	—

в озонатор кислород содержал незначительное количество азота, в результате чего озонированный кислород всегда имел в виде примеси следы окислов азота, которые и отравляли катализатор. График рис. 4 получен именно на такой стадии опыта, когда головной участок катализатора длиной 50—60 *мм* практически не работает, и рабочей частью является главным образом правая (на графике) половина покрытого катализатором участка.

Отметим также, что своеобразный «ломаный» ход кривой полностью сохраняется от опыта к опыту и связан, повидимому, с различной толщиной каталитического покрытия.

График рис. 4 получен в опыте, проведенном при температуре 50,4°С и скорости струи озонированного кислорода 275 *см³/мин** (Re=13). Содержание озона на входе в реакционную зону составляло 0,358%, на выходе, в среднем за опыт — 0,309%. Соответственно реагировало 0,049%, что составляет $2{,}23\cdot10^{-3}$ *см³/сек* озона. Площадь, ограниченная кривой и осью абсцисс, составляет 21,1 *град см.*

Расчет тепла, выделяющегося в реакционной зоне, проведенный согласно выражению (5) ($\lambda=6{,}9\cdot10^{-5}$ *кал/см сек град*), т. е. в предположении чисто гетерогенного процесса, дает $2{,}95\cdot10^{-3}$ *кал/сек*. Это количество тепла выделилось при распаде $2{,}25\cdot10^{-3}$ *см³/сек* озона. Пересчетом на 1 *г-моль* озона получаем теплоту реакции, равную 29,4 *ккал/моль*, что на 4,6 *ккал/моль* ниже истинной теплоты реакции распада озона и что составляет ошибку в 13,5%.

Вторая серия опытов была проведена в реакционном сосуде, где катализатор был нанесен на боковую поверхность рабочей зоны реакционного сосуда по длине 240 *мм*. Толщина покрытия составляла не более 0,05 *мм*. Центральный капилляр (d = 0,63—0,65 *мм*) был оставлен без катализатора.

* В работе всюду объемы газа выражены в *см³*, приведенных к нормальным условиям.

Опыт, проведенный при температуре 51,5°С, скорости струи озонированного кислорода, равной 280 *см³/мин* (Re=13) и исходной концентрации озона 2,47%, показал отсутствие разогрева (с точностью 0,03°С, что составляет погрешность измерений). В этом опыте содержание озона на выходе из реакционной зоны составляло 1,28% и соответственно разлагалось 0,056 *см³/сек* озона.

Сопоставляя результаты обеих серий опытов, можно сделать вывод о гетерогенной природе реакции распада озона на применявшемся катализаторе. Проведенный расчет позволяет с точностью до 13,5% свести баланс тепла, что, принимая во внимание «ломаный» характер кривой ΔT (рис. 4) и возможные при этом ошибки по определению площади S, также нужно считать вполне удовлетворительными.

Таким образом опыты по каталитическому разложению озона подтверждают применимость метода при исследовании каталитических реакций в струевых условиях.

Исследование реакции разложения озона в отсутствие катализатора проводилось в таком же реакционном сосуде (рис. 1). Диаметр сосуда составлял 29 *мм*. Результаты опыта, проведенного при температуре 158°С и скорости струи 139 *см³/мин* (Re = 6), приведены в табл. 4 и представлены на рис. 5 (*1*), где по оси абсцисс нанесено время пребывания газа в реакционной зоне в секундах. По оси ординат нанесен разогрев ΔT в °С (шкала слева). Концентрация озона измерялась в начале и в конце реакционной зоны, для чего выход из реакционного сосуда перекрывался краном, и весь поток газа направлялся в одну из газоотборных трубок, впаянных в начале и в конце реакционной зоны (рис. 1) и соединенных с поглотительными склянками. Таким путем определялась концентрация озона на входе в реакционную зону и на выходе из нее. Для рассматриваемого опыта эти величины составляли 2,08 и 0,68%. Диаметр центрального капилляра в этом опыте равнялся 0,72 *мм*. Площадь S, ограниченная кривой ΔT (рис. 5,*1*), составляла 39,8 *град см*.

Поскольку природа поверхности и реакционного сосуда и центрального капилляра в рассматриваемом опыте были одинаковы (молибденовое стекло марки ЗС-5), расчет теплового баланса должен основываться либо на выражении (1), либо на выражении (2). Применимость того или иного выражения должна определяться сходимостью теплового баланса. Это же даст указания о гомогенной или гетерогенной природе реакции.

Таблица 4

Экспериментальные данные к опыту № 6 и расчетные значения $[O_3]_t$. Концентрация озона на входе и выходе реакционной зоны соответственно 2,08 и 0,68%. Температура печи 158°С. Скорость струи газа—139 *см³/мин*

Длина реакц. зоны, *см*	Время пребыв., сек.	ΔT, °С	$[O_3]_t$, %	Длина реакц. зоны, *см*	Время пребыв. сек.	ΔT, °С	$[O_3]_t$, %
0	0	—	2,08	24,5	41,0	0,57	0,96
0,5	0,8	2,88	2,02	26,5	44,2	0,51	0,92
2,5	4,1	2,34	1,84	28,5	47,5	0,47	0,89
4,5	7,5	1,95	1,70	30,5	50,9	0,42	0,86
6,5	10,8	1,64	1,57	32,5	54,2	0,38	0,83
8,5	14,2	1,41	1,46	34,5	57,5	0,35	0,80
10,5	17,5	1,23	1,37	36,5	60,9	0,33	0,78
12,5	20,8	1,08	1,29	38,5	64,2	0,31	0,75
14,5	24,2	0,97	1,22	40,5	67,5	0,29	0,73
16,5	27,5	0,85	1,16	42,5	71,0	0,26	0,71
18,5	30,9	0,75	1,10	44,5	74,2	0,24	0,70
20,5	34,1	0,67	1,05	46,5	77,5	0,23	0,68
22,5	37,5	0,62	1,00	—	—	—	—

Подобно тому как было получено выражение (5), нетрудно преобразовать выражения (1) и (2) применительно к нашим условиям. Таким образом получаем для гомогенного случая:

$$Q = 4\pi\lambda S, \tag{6}$$

и для гетерогенного случая:

$$Q = \frac{4\pi\lambda S}{\alpha} \tag{7}$$

где

$$\alpha = \frac{2r}{R+r}\ln\frac{R}{r}. \tag{8}$$

Принимая коэффициент теплопроводности кислорода при 158°С $\lambda = 8{,}8 \cdot 10^{-5}$ *кал/см сек град* [6], расчет по выражению (6) приводит к величине $Q = 0{,}044$ ***кал/сек***, что в пересчете на 1 ***г-моль*** составляет теплоту реакции, равную 30,1 ***ккал/моль***. Подобный же расчет по выражению (7), которое справедливо для гетерогенной картины тепловыделения, приводит к величине 166 *ккал/моль*. Сравнивая эти два полученных значения с истинной теплотой реакции распада озона, равной 34 ***ккал/моль***, нужно сделать заключение, что в данном случае имеет место процесс, близкий к гомогенному.

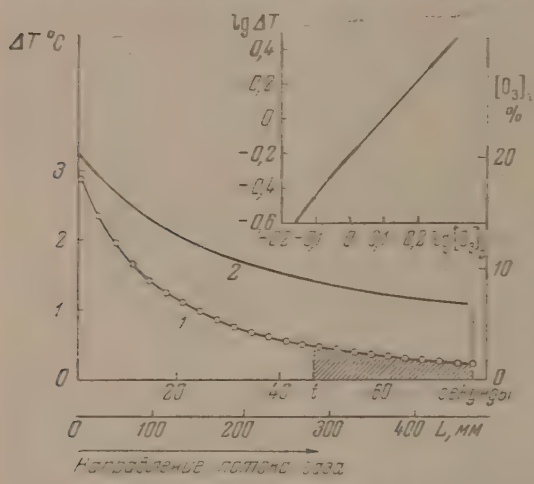


Рис. 5. График к опыту № 6

Подобные опыты были проведены в интервале температур 128 — 195 С°. Найденные отсюда теплоты реакции, рассчитанные по выражению (6), находятся в пределах 25—31 *ккал/моль*. Некоторые из этих величин, найденных для различных условий опыта, помещены в 11-м столбце табл. 5.

Экспериментальные данные позволяют найти текущую концентрацию озона. Действительно, если принять, что коэффициент пропорциональности между скоростью реакции $d[O_3]/dt$ и разогревом ΔT по ходу реакции не меняется, то концентрация озона к моменту времени t выразится

$$[O_3]_t = \frac{[O_3]_{вход} - [O_3]_{вых}}{S} S_t + [O_3]_{вых}, \tag{9}$$

где $[O_3]_{вход}$ и $[O_3]_{вых}$ — концентрации озона, измеренные на входе и выходе из реакционной зоны: S — полная площадь, ограниченная кривой ΔT, и S_t — часть этой же площади, взятая после момента t. На рис. 5 S_t показана штриховкой. Рассчитанные таким путем концентрации озона $[O_3]_t$ приведены на рис. 5 (2). Числовые значения помещены в табл. 4.

Пользуясь измеренными на опыте значениями ΔT как величинами скорости реакции, выраженной в относительных единицах, и найденным значением текущей концентрации озона, можно определить порядок реакции, как тангенс угла наклона прямой в координатах $\lg \Delta T - \lg [O_3]_t$. Построенная в этих координатах зависимость помещена вверху рис. 5. Найденный отсюда для линейной части кривой порядок реакции оказывается равным

2,1. Для ряда других опытов, проведенных при иных условиях (иная температура, концентрация озона, скорость струи), подобные кривые в координатах $\lg \Delta T$ — $\lg [O_3]_t$ показывают значительно большее отклоне-

Таблица 5

Сводка опытных данных по разложению озона в стеклянном реакционном сосуде в струе

№ опыта	T, °C темп. печи	W скор. струи газа, *см³/мин*	Re	Диам. центр. капилляра, *мм*	Содержание озона в % на входе	Содержание озона в % на выходе	Реаг. озона *см³/сек·10²*	Площ. крив. S *град·см*	Коэфф. теплопровод. кислор. λ·10³ *ккал / см·сек·град*	Теплота реакции *ккал / моль*	ΔT, °C при $[O_3]_t = 1{,}10\%$	lg ΔT	10³/T
4	174,7	232	9	0,72	1,52	0,35	4,52	52,4	9,1	29,5	5,80	0,76	2,233
5	158,7	232	9	0,72	2,31	0,995	5,10	65,0	8,8	31,4	1,34	0,13	2,315
6	158,0	139	5	0,72	2,08	0,68	3,25	39,8	8,8	30,1	1,40	0,15	2,319
8	146,0	139	5	0,72	2,49	1,245	2,87	35,0	8,6	29,5	0,53	—0,28	2,385
18	142,1	93	4	1,03	2,99	1,40	2,46	27,5	8,5	26,6	0,28	—0,55	2,408
19	144,2	93	4	1,03	2,71	1,15	2,42	27,5	8,55	27,2	0,38	—0,42	2,396
20	151,8	186	7	1,03	2,34	1,085	3,90	42,7	8,7	26,7	0,69	—0,16	2,353
22	147,5	106	4	1,03	1,49	0,99	0,88	9,6	8,6	26,4	0,45	—0,35	2,377
24	165,8	226	9	1,03	1,84	0,56	4,83	48,0	8,95	25,0	2,68	0,43	2,278
25	165,8	425	16	1,03	2,05	0,89	8,20	82,0	8,95	25,1	2,83	0,45	2,278

ние от прямой. При этом порядок реакции, определяемый подобным образом для линейных участков кривой, колеблется в пределах 2—2,7. В настоящей работе этот вопрос более детально не изучался.

Поскольку в настоящих опытах не удалось установить единый порядок и определить константу скорости, энергия активации была вычислена из температурной зависимости разогревов ΔT, взятых при равных концентрациях озона. Для этого, пользуясь данными опытов, проведенных при различных температурах, были найдены разогревы ΔT, отвечающие концентрациям озона 1,10; 1,45 и 2,05%. Результаты этих расчетов представлены графически на рис. 6, где по оси абсцисс нанесена обратная температура и по оси ординат — $\lg \Delta T$. Как показывает график, эти данные позволяют провести прямые с равным углом наклона, отвечающим энергии активации 34,5 *ккал/моль*. Прямая *1* построена для разогревов при $[O_3]_t = 1{,}10\%$; прямые *2* и *3* для концентраций 1,45 и 2,05% соответственно. Числовые значения для прямой *2* представлены в последних столбцах табл. 5.

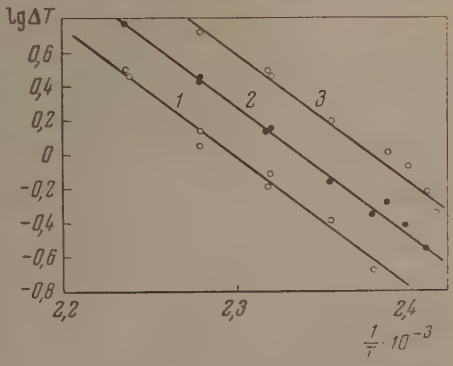


Рис. 6. Определение энергии активации

Во всей серии опытов, представленных в табл. 5, теплота реакции, найденная в предположении чисто гомогенного процесса, всегда оказывалась ниже истинного значения на 5—10 *ккал/моль*. На основании этих данных нельзя было сделать четкого заключения о причинах такого расхождения между опытными и истинными величинами. С одной стороны, это казалось возможным объяснить за счет более сложного, чем предполагает чисто гомогенный процесс, характера тепловыделения, как, например, это имеет место в реакции хлора с водородом в присутствии ингибитора [3].

С другой стороны, это также можно было отнести за счет методической ошибки, связанной со спецификой измерений разогрева газа в условиях потока.

Поэтому было существенно сравнить эти результаты, полученные в опытах при работе в потоке газа, с аналогичными данными для опытов, проведенных в статических условиях, и с этой целью такие опыты были поставлены.

Опыты в статических условиях проводились в этом же реакционном сосуде. При этом мы воспользовались тем обстоятельством, что если в какой-либо момент времени прекратить подачу озонированного кислорода в реакционный сосуд и последний отключить от подводящих коммуникаций, то оставшийся в сосуде озон будет продолжать реагировать уже в статических условиях.

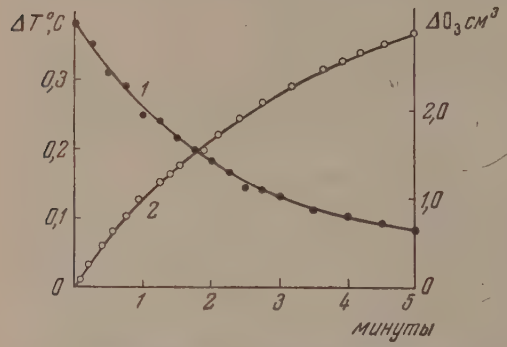


Рис. 7. Данные опыта № 29, проведенного в статических условиях. Температура печи 137,7°С. Начальная концентрация озона около 2,5%. Спаи дифференциальной термопары помещены в 195 *мм* вправо от отметки «*О*» (рис. 1). Изменение разогрева ΔT дано кривой *1*. Площадь, ограниченная кривой $S_t = 53{,}3$ *град сек*. Количество вступившего в реакцию озона представлено кривой *2*. Диаметр центрального капилляра равен 1,03 *мм*

Таким образом, регистрируя во времени показания гальванометра, измеряющего разогрев ΔT, при фиксированном для данного опыта положении спаев дифференциальной термопары, и измеряя независимым способом скорость реакции распада озона, можно было получить необходимые для расчета кинетические данные. Показания гальванометра регистрировались через 15—20 сек. после отключения потока газа, и момент первого отсчета принимался за нуль времени. Скорость реакции измерялась путем регистрации увеличения объема газа в реакционном сосуде, для чего к реакционному сосуду была подключена уравнительная мерная газовая бюретка.

Результаты одного из опытов (табл. 6), проведенного в статической системе, представлены на рис. 7, где по оси абсцисс нанесено время в минутах и по оси ординат разогрев ΔT в °С (*1*) и количество вступившего в реакцию озона (*2*) в *см*³.

Для того чтобы создать возможно более равномерную концентрацию озона по длине реакционной зоны, опыты проводились при относительно низкой температуре, а предварительная продувка реакционного сосуда озонированным кислородом велась при большой скорости потока ($2^1/_2$—3 *л/мин*). Это позволило при расчете принять концентрацию озона во всей реакционной зоне постоянной. Возможность такого допущения была подтверждена тем, что различные опыты, проведенные при различном, но каждый раз фиксированном расположении спаев дифференциальной термопары по длине реакционной зоны, дали практически совпадающие результаты (табл. 7).

Проведем расчет теплового баланса для опыта № 29, как и прежде, в предположении гомогенной природы реакции, для чего воспользуемся выражением (1). Интегрируя это выражение по времени в пределах от 0 до t, имеем

$$q_t = 4\pi\lambda S_t, \tag{10}$$

где $S_t = \int_0^t \Delta T\, dt$ — площадь, ограниченная кривой ΔT, и $q_t = \int_0^t q\, dt$ —

полное количество тепла, выделившегося за время t на единицу длины реакционного сосуда. Соответственно количество озона, вступившего в реакцию за время t в этом же объеме сосуда, будет

$$\Delta [O_3] = \frac{[O_3]_0 - [O_3]_t}{L}, \tag{11}$$

где L — полная длина реакционного сосуда, равная 57 *см*. Реакционный объем сосуда таким образом составлял 375 *см*³.

Таблица 6

Данные опыта № 29, проведенного в статических условиях. Температура печи 137,7° С. Начальная концентрация озона около 2,5%. Диаметр реакционного сосуда 29 *мм*, диаметр центрального капилляра 1,03 *мм*

t	ΔT, °C	Δ [O₃], *см*³	t	ΔT, °C	Δ [O₃], *см*³
0	0,38	0	2 мин.	0,18	—
5 сек.	—	0,11	2 м. 05 с.	—	1,76
11 »	—	0,28	2 м. 15 с.	0,16	—
15 »	0,35	—	2 м. 25 с.	—	1,94
23 »	—	0,48	2 м. 30 с.	0,14	—
30 »	0,31	—	2 м. 45 с.	0,14	—
33 »	—	0,65	2 м. 46 с.	—	2,12
44 »	—	0,83	3 мин.	0,13	—
45 »	0,29	—	3 м. 11 с.	—	2,31
56 »	—	1,02	3 м. 30 с.	0,11	—
1 мин.	0,25	—	3 м. 40 с.	—	2,50
1 м. 14 с.	—	1,20	3 м. 55 с.	—	2,59
1 м. 15 с.	0,24	—	4 мин.	0,10	—
1 м. 25 с.	—	1,30	4 м. 13 с.	—	2,68
1 м. 30 с.	0,22	—	4 м. 30 с.	0,09	—
1 м. 33 с.	—	1,39	4 м. 33 с.	—	2,78
1 м. 45 с.	0,20	—	5 мин.	0,08	2,90
1 м. 54 с.	—	1,57	—	—	—

Таблица 7

Сводка опытных данных по разложению озона в стеклянном реакционном сосуде в статических условиях. Продолжительность каждого опыта 5 мин. Объем горячей части сосуда равен 375 *см*³. Начальная концентрация озона около 2,5%. Диаметр центрального капилляра 1,03 *мм*

№ опыта	Полож. спаев дифф. терм., *мм*	Температ. печи, °C	S_t, *град сек.* при $t=5$ мин.	Коэффиц. теплопр. кислор $\lambda \cdot 10^5$, $\frac{кал}{см.\ сек\ град}$	q_t, $\frac{кал}{см}$ при $t=5$ мин.	Δ [O₃], $\frac{см^3}{см}$	Теплота реакции, $\frac{ккал}{моль}$
27	95	138,8	54,5	8,45	0,0580	0,0518	25,2
28	95	137,7	53,0	8,45	0,0563	0,0530	23,8
29	195	137,7	53,3	8,45	0,0566	0,0510	24,8
30	295	137,7	54,0	8,45	0,0572	0,0530	24,2
31	395	137,7	51,0	8,45	0,0541	0,0530	22,9

Применим эти выражения для расчета опыта № 29. Подставляя значение $S_t=53{,}3$ *град сек*, рассчитанное для $t=5$ мин. (табл. 7), и учитывая что коэффициент теплопроводности кислорода при 137,7°С равен $8{,}45 \cdot 10^{-5}$ *кал/см сек град* [6], находим $q_t = 0{,}0566$ *кал/см*. За это же время прореагировало 0,051 *см*³/*см* озона. Соответственно в пересчете на 1 *г-моль* озона находим теплоту реакции, равную 24,8 *ккал/моль*.

В табл. 7 представлены данные расчета пяти последовательных опытов проведенных в статических условиях. Эти опыты отличались друг от друга прежде всего различным положением спаев дифференциальной термопары внутри реакционного сосуда. В таблице указано положение спаев, счи-

тая вправо от отметки «*О*» (рис. 1). В остальном, если не считать незначительного изменения температуры печи и небольших колебаний начальной концентрации озона, условия опытов были идентичными.

Сопоставляя результаты расчетов теплового баланса, проведенных для опытов в статических условиях, с аналогичными данными, полученными в условиях струи, нужно сделать заключение о том, что установленное выше расхождение между опытной и теоретической величиной теплоты реакции нельзя объяснить какими-либо ошибками, связанными с применением струевой методики. Таким образом остается второе предположение о том, что этот факт является результатом иной, отличной от гомогенной, картины тепловыделения и что, следовательно, соотношения (1), (6) и (10), которые применялись при расчетах, в данном случае недостаточно справедливы.

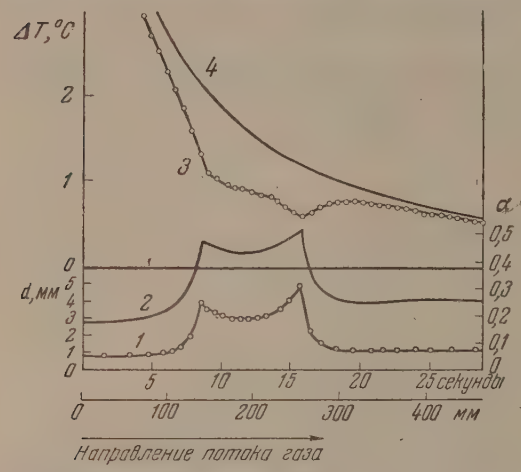


Рис. 8. График к опытам № 33 и 25. *1* — характеристика центрального капилляра. в опыте № 33; *2* — вид функции α для опыта № 33; *3* — значения ΔT для опыта № 33 с капилляром переменного диаметра; *4* — значения ΔT для опыта № 25 с капилляром постоянного диаметра

Поскольку искажение гомогенной картины связано с влиянием поверхности, то единственный путь для решения этого вопроса заключается в изменении параметров реакционного сосуда. Во всех предыдущих опытах в реакционный сосуд устанавливались после тщательной проверки лишь строго цилиндрические капилляры, для которых диаметр оставался постоянным с точностью 2—3%. Этим самым множитель α в выражении (7) оставался постоянным для всех сечений реакционной зоны. Если же в реакционном сосуде установить капилляр переменного сечения, то в этом случае α окажется величиной переменной, и соответственно разогрев ΔT, вызванный гетерогенной долей реакции, будет меняться в соответствии с α.

В связи с этими соображениями был изготовлен, промерен и установлен в реакционный сосуд диаметром 29 *мм* специальный фасонный капилляр с утолщением. На рис. 8,*1* по оси абсцисс нанесена длина капилляра, помещенного в реакционную зону, и по оси ординат—его диаметр в миллиметрах. Толщина стенки капилляра в наиболее широкой части не превышала 0,3 *мм*. Кривая *2* графически изображает соответствующее изменение функции α. На этом же рисунке (кривая *3*) представлены значения разогревов ΔT, полученные в опыте, при работе с описанным реакционным сосудом. Опыт № 33, результаты которого приведены в табл. 8, проводился в струевых условиях.

Нельзя не видеть явного соответствия между кривой α и экспериментальной кривой ΔT. Если в одной из серий предыдущих опытов, в которых применялся капилляр постоянного диаметра (см., например, кривую *1* рис. 5), кривые имели плавный ход, то в настоящем опыте кривая ΔT характеризуется даже минимумом, отвечающим максимуму функции α.

Здесь же вверху помещена кривая *4* разогревов ΔT, взятая из серии опытов с капилляром постоянного диаметра (табл. 5). В табл. 9 сделано сопоставление условий этих двух опытов. Неполная сопоставимость опытных условий объясняет недостаточную совместимость кривых у краев

чертежа, т. е. в той области, где для обоих случаев α может быть принята постоянной и одинаковой. В области же резко различных α (в средней части рисунка) отклонения носят яркий и специфический в соответствии с α характер.

Результаты опыта № 33 с фасонным капилляром доказывают существование гетерогенной стадии реакции, причем тот факт, что с ростом α значения ΔT падают, говорит об эндотермичности этой гетерогенной стадии.

Надежные количественные расчеты, которые можно было бы провести при помощи выражения (3), в данном случае затруднены, поскольку усло-

Таблица 8

Экспериментальные данные к опыту № 33. Концентрация озона на входе и выходе реакционной зоны соответственно 1,90 и 0,85%. Температура печи 166,0° С. Скорость струи газа — 398 *см³/мин*, Re = 15

t, сек.	ΔT, °С	t, сек.	ΔT, °С	t, сек.	ΔT, °С
0,31	4,46	10,40	0,97	20,07	0,75
0,93	4,38	10,80	0,92	20,68	0,74
1,54	4,11	11,42	0,92	21,30	0,75
2,16	3,82	12,05	0,88	21,90	0,73
2,78	3,51	12,65	0,84	22,55	0,72
3,40	3,19	13,30	0,83	23,20	0,71
4,01	2,94	13,90	0,77	23,80	0,67
4,62	2,71	14,50	0,70	24,40	0,63
5,25	2,54	15,14	0,64	25,00	0,63
5,87	2,28	15,75	0,61	25,62	0,62
6,50	2,08	16,35	0,65	26,23	0,59
7,10	1,87	17,00	0,72	26,85	0,59
7,72	1,60	17,60	0 76	27,50	0,57
8,33	1,33	18,20	0,77	28,10	0,56
8,95	1,11	18,82	0,78	28,70	0,54
9,57	1,04	19,46	0,77	—	—

Таблица 9

Сопоставление условий эксперимента для опытов с капилляром постоянного диаметра и для капилляра с утолщением

№ опыта	Характер капилляра	Температура, печи, °С	Скорость струи газа *см³/сек*	Re	Концентрация озона, %	
					на входе	на выходе
25	Равномерн. $d = 1{,}03$ *мм* $\alpha = 0{,}23$ »	165,8	425	16	2,05	0,89
33	Неравномерн.	166,0	398	15	1,90	0,85

вия опытов №№ 25 и 33 недостаточно идентичны, и, следовательно, величины ΔT в этих опытах не сопоставимы. Подобные расчеты нуждаются в дополнительных экспериментальных данных, позволяющих установить зависимость между разогревом ΔT (или S) и значениями α, что выходит за рамки настоящей работы.

Для того чтобы доказать, что понижение разогрева ΔT (рис. 8) обусловлено наличием именно эндотермического гетерогенного процесса, был поставлен опыт с обогревом центрального капилляра электрическим током. В этом опыте на центральный капилляр переменного сечения была навита в один слой (виток к витку) медная проволока диаметром 0,2 *мм*, покрытая лаковой изоляцией. При включении в эту обмотку электрического тока джоулево тепло имитировало гетерогенную экзотермическую реакцию. Стенки реакционного сосуда находились при комнатной температуре.

На рис. 9 представлены результаты такого опыта. Кривая *1* в координатах: L — длина реакционного сосуда; d — диаметр капилляра, характеризует геометрию центрального капилляра. Кривая *2* — представляет опытные значения разогрева ΔT. Пунктирная кривая *3* есть график функции $\beta = r \ln \frac{R}{r}$, которая путем подбора масштаба совмещена с кривой *2*.

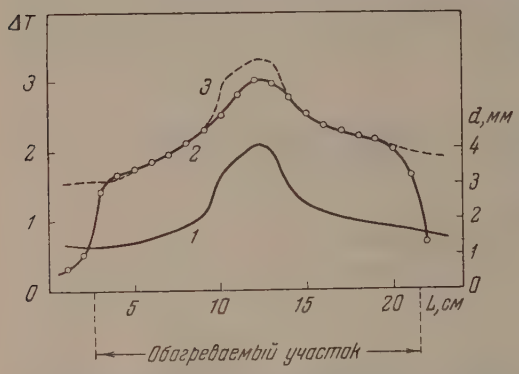


Рис. 9. Гетерогенная экзотермическая реакция на капилляре переменного диаметра. *1* — характеристика центрального капилляра; *2* — опытные значения ΔT; *3* — вид функции β

Легко видеть, что β аналогично выражению (4) с дополнительным множителем r, учитывающим для гетерогенного случая пропорциональность между тепловыделением и величиной поверхности капилляра. Из рис. 9 видно, что кривые *2* и *3* хорошо повторяют одна другую, за исключением центральной части, где опытные данные вследствие теплоотвода вдоль капилляра занижены.

Этот опыт приведен как иллюстрация того, что в случае гетерогенной экзотермической реакции увеличение радиуса центрального капилляра (при условии $r \ll R$) вызывает повышение наблюдаемых разогревов ΔT. Следовательно, найденное в опыте с фасонным капилляром понижение разогрева ΔT связано именно с гетерогенной эндотермической долей общей экзотермической реакции распада озона.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Настоящая работа была поставлена с целью проверки возможности применения метода раздельного калориметрирования для струевых условий. Стремясь воспроизвести крайние случаи чисто гетерогенной или чисто гомогенной реакции, мы исследовали одну и ту же реакцию распада озона на катализаторе и в чистом стеклянном сосуде. Гетерогенный случай был, кроме того, имитирован путем обогрева центрального капилляра электрическим током. Основным критерием эксперимента служили расчеты теплового баланса.

Уже опыты с обогревом центрального капилляра электрическим током, проводившиеся при комнатной температуре, показали, что в области $Re < 100$ удается получить вполне удовлетворительную сходимость и что изменение потока в значительном интервале скоростей допускает возможность количественных измерений. К этому же заключению приводят опыты с каталитическим разложением озона, где было показано также, что эта реакция на катализаторе имеет чисто гетерогенную природу. Дальнейшие опыты проводились в чистом стеклянном сосуде, и вначале предполагалось, что в этих условиях реакция идет гомогенно. Это предположение основывалось на работах Кларка и Чепмана [8], Вульфа и Толмена [9], Глиссмана и Шумахера [10], которые сделали заключение о гомогенной природе реакции. Правда, выводы этих авторов находятся в противоречии с данными Гартека и Дондеса [11] о роли гетерогенных процессов, которые они получили, пользуясь реакционными сосудами, заполненными стеклянной ватой.

Как опыты в струе, так и опыты в статических условиях привели к почти одинаковым значениям теплоты реакции. Имеющееся незначительное рас-

кождение (см. табл. 5, столбец 11 и табл. 7, столбец 8) должно быть отнесено за счет погрешности измерений. Эти данные также доказывают возможность применения метода для условий струи.

В то же время для обеих этих серий опытов разница между теоретическим и экспериментальным значениями теплот реакции составляет 5—10 *ккал/моль*, что не может быть уже отнесено за счет ошибки эксперимента. Как показали опыты с капилляром переменного диаметра, причина этого кроется в более сложном характере тепловыделения, чем это предполагает гомогенный процесс. Оказывается, что на поверхности протекает значительная эндотермическая реакция, которую, вероятно, можно связать с процессом $O_3 \rightarrow O_2 + O - q$, где q включает также теплоты адсорбции озона и десорбции молекулы и атома кислорода. Последующий экзотермический процесс, в котором принимает участие атом кислорода и который протекает как объемный, повидимому, в первом приближении можно считать гомогенным. Наблюдаемые на опыте разогревы ΔT определяются обоими этими процессами и должны описываться соответственно выражением (3). В этом случае для расчета необходимо располагать дополнительными экспериментальными данными, которые позволят установить зависимость между ΔT (или S) и величиной α.

Расчет текущей концентрации озона, так же как и определение энергии активации, основывается на предположении, что в течение реакции коэффициент пропорциональности между ΔT и скоростью реакции не меняется. Найденные отсюда величины порядка реакции и энергии активации составляют $n = 2—2{,}7$ и $E = 34{,}5$ *ккал/моль*.

В литературе нет единого мнения о порядке реакции. Вульф и Толмен [9] нашли, что эта реакция — второго порядка. Ризенфельд и Бонгольцер [12] и Ризенфельд и Шумахер [13] считают, что одновременно протекают реакции первого и второго порядка и что реакция первого порядка гетерогенна. Имеющиеся в литературе данные об энергии активации получены Вульфом и Толменом [9] 29,6 *ккал/моль* и Белтоном, Гриффитсом и Мак-Кеоном [14]—27,8 *ккал/моль*.

Данные настоящей работы несколько отличаются от имеющихся в литературе, и это, повидимому, нельзя отнести за счет экспериментальных ошибок. Очень возможно, что положенное в основу расчета допущение о строгой пропорциональности между ΔT и скоростью реакции во всем диапазоне концентраций в действительности для этой реакции не достаточно строго. Исследование этого вопроса требовало дополнительных экспериментальных данных и в задачу настоящей работы не входило.

Выражаю благодарность проф. А. А. Ковальскому и проф. А. Б. Налбандяну за ценные дискуссию и указания, а также Н. А. Клейменову и В. М. Кузнецову, оказавшим большую помощь при выполнении настоящей работы.

ВЫВОДЫ

1. В работе исследовалась возможность применения метода раздельного калориметрирования для измерений в условиях ламинарного потока газа при малых коэффициентах Re. На примере реакции распада озона показано, что в этом случае соотношения, полученные для статических условий, остаются справедливыми.

2. Показано, что каталитический распад озона на промотированной окисью серебра перекиси бария при температурах 40—50°C протекает, как гетерогенный процесс.

3. Показано, что при распаде озона в чистом стеклянном сосуде при температурах 127—195°C, наряду с объемным экзотермическим процессом, имеет место значительный эндотермический гетерогенный процесс.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
26.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Ковальский, Кинетика реакции окиси углерода с сернистым газом. Диссертация, Ин-т хим. физики АН СССР, 1946.
2. М. Л. Богоявленская и А. А. Ковальский, Журн. физ. химии, 20, 1325, 1946.
3. А. М. Маркевич, Журн. физ. химии, 22, 941, 1948.
4. З. К. Майзус, А. М. Маркевич, Н. М. Эмануэль, ДАН, 89, 1049, 1953.
5. В. И. Уризко и М. В. Поляков, ДАН, 95, 1239, 1954.
6. Сб. Нормы теплового расчета котельного агрегата. Госэнергоиздат, 1952, стр. 69.
7. Немецкий патент B 201259 и B 201969.
8. H. E. Clarke a. D. L. Chapman, Journ. Chem. Soc., 93, 1638, 1908.
9. O. R. Wulf a. R. C. Tolmen, Journ. Amer. Chem. Soc., 49, 1183, 1650, 1927.
10. A. Glissman u. H. J. Schumacher, Zs. phys. Chem., B21, 323, 1933.
11. P. Harteck a. S. Dondes, Journ. Chem. Phys., 21, 2240, 1953.
12. E. H. Riesenfeld u. W. Bohnholtzer, Zs. phys. Chem., 130, 241, 1927.
13. E. H. Riesenfeld u. H. J. Schumacher, Zs. phys. Chem., A138, 268, 1928.
14. J. W. Belton, R. O. Griffith a. McKeown, Journ. Chem. Soc., 3153, 1926.

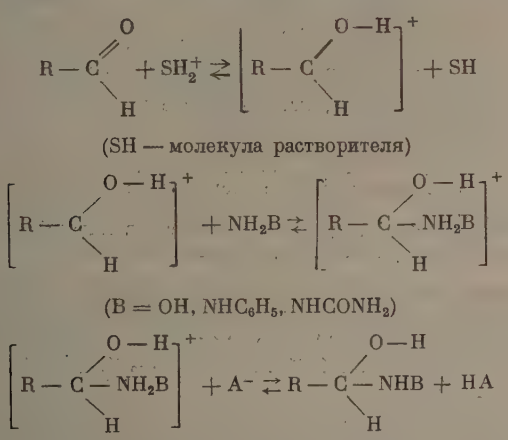
КИНЕТИКА КОНДЕНСАЦИИ ОКСИБЕНЗОЙНЫХ АЛЬДЕГИДОВ С СОЛЯНОКИСЛЫМ ГИДРОКСИЛАМИНОМ И ФЕНИЛГИДРАЗИНОМ В ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ

Д. Г. Кнорре

Недавно Н. М. Эмануэлем и автором [1] было предпринято исследование реакций изомерных оксибензойных альдегидов с солянокислым гидроксиламином и фенилгидразином. Исследование показало, что в обоих случаях салициловый альдегид реагирует значительно быстрее мета- и параизомеров. Это обстоятельство, наряду с отсутствием различия в скоростях взаимодействия у изомерных нитробензальдегидов, позволило предположить, что ускоряющее действие оксигруппы в орто-положении к карбонильной группе на реакцию конденсации последней с солянокислыми гидроксиламином и фенилгидразином связано с возможностью образования водородного мостика между карбонильной и окси-группами в салициловом альдегиде.

Чтобы уяснить, какую роль в кинетике реакции образования оксима или фенилгидразона может играть появление такого мостика, нужно было иметь сведения о механизме этих реакций.

В качестве одной из возможных схем, согласующейся с наблюдаемой кинетикой реакций этого типа, Хаммет [2] предложил следующую последовательность реакций:



(SH — молекула растворителя)

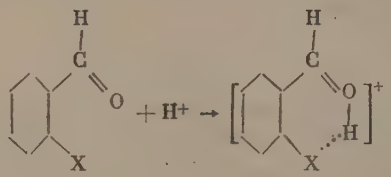
(1)

(B = OH, NHC_6H_5, $NHCONH_2$)

A^- — любой анион, обладающий основными свойствами, HA — сопряженная кислота. Последняя стадия, по мнению Хаммета, является лимитирующей и сопровождается быстрой дегидратацией образующегося продукта с образованием конечного вещества — оксима.

Согласно этой схеме существенную роль в кинетике процесса должны играть основные свойства альдегида. В то же время есть указания, что основность карбонильной группы усиливается, если в орто-положении имеется заместитель, обладающий основными свойствами, поскольку при этом сопряженная кислота стабилизируется в результате образования шести-

членного цикла с водородным мостиком между карбонильным кислородом и основным заместителем [3]:



Возможно, что благоприятные условия, имеющиеся в салициловом альдегиде (X=OH), для образования такого шестичленного цикла и являются причиной повышенной реакционной способности салицилового альдегида [4].

Поскольку данные, положенные Хамметом в основу схемы (1), получены в основном для реакций семикарбазида, следовало выяснить, применима ли схема Хаммета также для реакций оксибензойных альдегидов с солянокислым гидроксиламином и фенилгидразином. С этой целью автором и была проведена настоящая работа.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Реакции проводились в водном 95%-ном метиловом спирте.

Реактивный салициловый альдегид перед употреблением очищался обычным образом через бисульфитное соединение и перегонялся в вакууме.

Параоксибензальдегид синтезировался по Тиману — Реймеру [5]. 336 *г* KOH и 75 *г* фенола растворялось в 520 *мл* воды в трехгорлой колбе с капельной воронкой, термометром и мешалкой, пропущенной через обратный холодильник. В полученный раствор при энергичном перемешивании прибавлялось по каплям в течение 2 час. 120 *мл* хлороформа. Охлаждением колбы поддерживалась температура не выше 50°C. Затем смесь кипятилась в течение получаса и по охлаждении нейтрализовалась серной кислотой 1 : 2. Салициловый альдегид (основной продукт реакции) и непрореагировавший фенол отгонялись с паром, остаток охлаждался, отделялся от смолы и как раствор, так и выпавшие из него кристаллы сульфата экстрагировались эфиром. Эфирная вытяжка сушилась над безводным сульфатом натрия. После отгонки эфира получалось 12—14 *г* сырого продукта, который после двукратной перекристаллизации с активированным углем (3 *г* сырого альдегида на 50 *мл* воды) показывал точку плавления 115—116°, совпадающую с литературными данными.

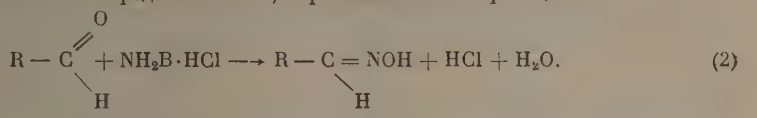
Метаоксибензальдегид получался из метанитробензальдегида восстановлением его нитрогруппы $SnCl_2$ до аминогруппы с последующим диазотированием и разложением диазогруппы [6].

Реактивные солянокислый гидроксиламин и солянокислый фенилгидразин очищались однократной перекристаллизацией соответственно из воды и из этилового спирта.

Метиловый спирт очищался от примеси карбонильных соединений трехчасовым кипячением с небольшим количеством солянокислого гидроксиламина и KOH. Отогнанный спирт, содержащий примесь свободного NH_2OH, нейтрализовался соляной кислотой по бромфенол-синему, после чего перегонялся вторично. Содержание воды в спирте контролировалось по удельному весу при 15°, который измерялся в пикнометре с точностью $\pm$ 0,0002 *г/см*^{3}. Это обеспечивало определение содержания воды с погрешностью не более $\pm$ 0,1%. Так как по неустановленным причинам при переходе от одной порции метилового спирта к другой в некоторых случаях наблюдались отклонения в скоростях реакций до 10—15%, то все опыты, подлежащие количественному сопоставлению, выполнялись с одной приготовленной перед началом серии порцией спирта.

Растворы реагентов по 50 *мл* каждого помещались один в пробирку с бойком, другой — в ампулу с тонким дном. Ампула вставлялась в пробирку, и растворы термостатировались в течение 30 мин. Затем ампула разбивалась, содержимое ее выливалось в пробирку, энергично перемешивалось в течение нескольких секунд, и затем ампула удалялась, и пробирка закрывалась пробкой, в которую был вставлен толстостенный капилляр, соединенный через трехходовой кран с пипеткой на 10 *мл*. Через определенные промежутки времени проба засасывалась в пипетку, пипетка поворотом трехходового крана соединялась с боковым капилляром, и через этот капилляр содержимое пипетки выдувалось в коническую колбу или пробирку для титрования.

Анализ состоял в определении HCl, образовавшейся по реакции:



$$R-C\begin{matrix}O\\ \diagdown H\end{matrix} + NH_2B\cdot HCl \longrightarrow R-C\begin{matrix}=NOH\\ \diagdown H\end{matrix} + HCl + H_2O. \qquad (2)$$

Проба выдувалась в пробирку, содержащую 15 *мл* метилового спирта, подкрашенного бромфенол-синим и охлажденного до — 60°. Затем содержимое пробирки быстро замораживалось в жидком воздухе, что обеспечивало быстрое и полное прекращение реакции. После этого пробирка помещалась в сосуд Дьюара с метиловым спиртом, охлажденным до —60 ÷ —70°, и содержимое после размораживания титровалось спиртовым раствором щелочи (0,05—0,5 *N* в зависимости от исходных концентраций реагентов). В этих условиях скорость реакции (2) оказывалась пренебрежимо малой, и, кроме того, обеспечивался значительно более четкий переход окраски индикатора.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для реакций всех трех изомерных оксибензойных альдегидов с солянокислым гидроксиламином получаются сходные кинетические кривые простого типа (рис. 1). Реакции следуют одному и тому же кинетическому закону. Это видно из рис. 2, который показывает, что кинетические кривые

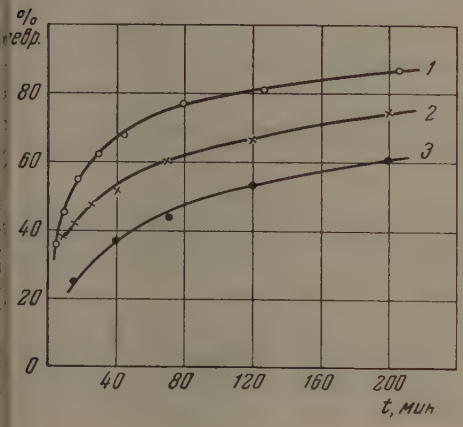


Рис. 1

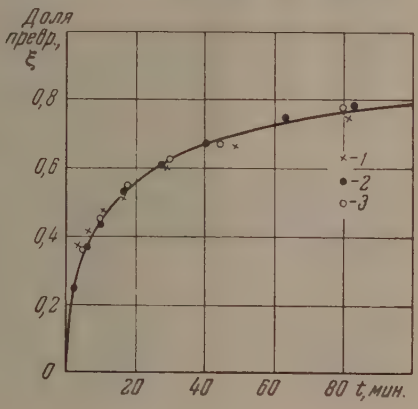


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые реакций изомерных: *1* — орто-, *2* — мета- и *3* — параоксибензойных альдегидов с $NH_2OH.HCl$ в 95%-ном метиловом спирте при 20,0° С и начальных концентрациях реагентов 0,01 *M*

Рис. 2. Трансформация кинетических кривых реакций: *1* — мета- и *2* — параоксибензойных альдегидов с $NH_2OH.HCl$ на аналогичную кривую *3* для салицилового альдегида. $T = 20{,}0°$ С. Начальные концентрации реагентов 0,01. Кривая проведена по уравнению $0{,}0228\ t = \frac{\xi}{1-\xi} + \ln(1-\xi)$

для мета- и параизомеров могут быть путем трансформации по оси времен совмещены с кривой для салицилового альдегида.

Поскольку в реакции принимают участие два вещества, то естественнее всего в рассматриваемом случае ожидать, что полученные кинетические кривые описываются уравнением для бимолекулярной реакции

$$k_2 = \frac{1}{at}\,\frac{x}{a-x} = \frac{1}{at}\,\frac{\xi}{1-\xi}, \qquad (3)$$

где a - исходная концентрация реагентов (равная для обоих веществ), x — концентрация образовавшейся HCl в момент времени t, ξ — концентрация HCl в безразмерных величинах $\xi = x/a$.

Однако из табл. 1, где приведены результаты соответствующих вычислений, видно, что величина k_2, рассчитанная по формуле (3), заметно падает по ходу реакции. Еще более показательными являются результаты, изображенные на рис. 3, 4, на которых приведены кинетические кривые в координатах $\xi = f(t)$, полученные соответственно для салицилового и параоксибензойного альдегидов при различных начальных концентрациях реагентов. Из этих рисунков видно, что изменение в широком диапазоне начальных концентраций реагентов при сохранении соотношения между ними не влияет на величину безразмерной скорости $d\xi/dt$. Это означает, что зависимость скорости рассматриваемых процессов от концентрации

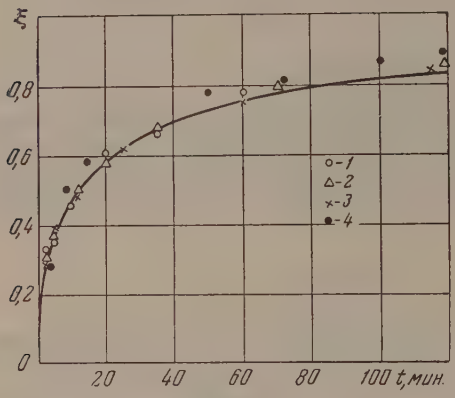


Рис. 3

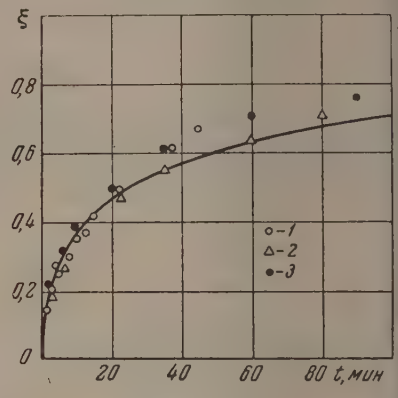


Рис. 4

Рис. 3. Кинетика реакции салицилового альдегида с $NH_2OH.HCl$ при соотношении начальных концентраций 1 : 1,12, $T = 18{,}0°$. Начальные концентрации $NH_2OH.HCl$ равны *1* — 0,004 *M*; *2* — 0,01 *M*; *3* — 0,025 *M*; *4* — 0,2 *M*. Кривая проведена по уравнению $\frac{d\xi}{dt} = 0{,}0233\ \frac{(1-\xi)(1{,}12-\xi)}{\xi}$

Рис. 4. Кинетика реакции параоксибензойного альдегида с $NH_2OH.HCl$ при $T = 28{,}0°$ С и эквимолекулярном соотношении реагентов и начальных концентрациях, равных *1* — 0,005 *M*; *2* — 0,01 *M*; *3* — 0,05 *M*. Кривая проведена по уравнению $\frac{d\xi}{dt} = 0{,}0060\ \frac{(1-\xi)^2}{\xi}$

реагирующих веществ описывается однородной функцией первого порядка, а не второго, как было бы в случае бимолекулярного процесса. В то же время кинетические кривые не могут быть описаны и уравнением мономолекулярной реакции — величина $k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$, как видно из табл. 1, заметно падает по ходу процесса.

Ясно поэтому, что скорость реакции должна быть какой-то дробной функцией концентрации. Простейшим видом зависимости, удовлетворяющим поставленному условию, является зависимость

$$\frac{dx}{dt} = k\,\frac{(a-x)^2}{x} \qquad (4)$$

или в безразмерных концентрациях

$$\frac{d\xi}{dt} = k\,\frac{(1-\xi)^2}{\xi}.$$

Таблица 1

Взаимодействие салицилового альдегида с $NH_2OH \cdot HCl$ при 20° С в 95%-ном метиловом спирте (начальные концентрации 0,01 *M*)

Время, минуты	Глубина превращения (в долях ед.)	$k = -\frac{1}{t}\ln(1-\xi)$	$ak_2 = \frac{1}{t}\frac{\xi}{1-\xi}$	$k = \frac{1}{t}\left[\frac{\xi}{1-\xi} + \ln(1-\xi)\right]$
5	0,365	0,091	0,115	0,0238
10	0,45	0,060	0,082	0,0219
18	0.55	0,044	0.068	0,0234
30	0,625	0,033	0,056	0,0230
45	0,675	0,025	0,046	0,0211
80	0,775	0,018	0,043	0,0244
117	0,81	0,014	0,036	0,0222
206	0,87	0,010	0,032	0,0226

Интегральная форма этой зависимости

$$k = \frac{1}{t}\left[\frac{\xi}{1-\xi} + \ln(1-\xi)\right]. \qquad (5)$$

Из последнего столбца табл. 1 видно, что постоянство величины k, вычисленной по этой формуле, хорошо выполняется на протяжении всего процесса.

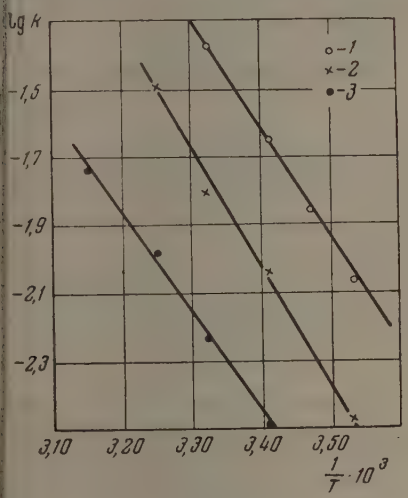


Рис. 5

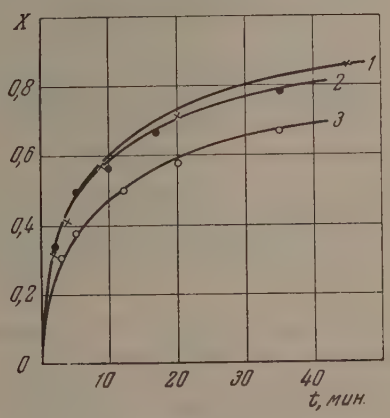


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость констант скоростей k реакций изомерных оксибензойных альдегидов: *1* — орто-, *2* — мета- и *3* — пара- с $NH_2OH.HCl$ в 95%-ном метиловом спирте от температуры

Рис. 6. Кинетика реакции салицилового альдегида с $NH_2OH.HCl$ при разных начальных концентрациях a и b реагентов при 18,0° в 95%-ном метиловом спирте: *1* — $a = 0{,}9$; $b = 1{,}0$; *2* — $a = 0{,}9$; $b = 2{,}0$; *3* — $a = 1{,}8$; $b = 1{,}0$. Все кривые проведены по уравнению $\frac{dx}{dt} = 0{,}0233\,\frac{(a-x)(b-x)}{x}$ x (*мл* 0,1 *N* NaOH на 10 *мл* пробы)

Константы скорости k, вычисленные по уравнению (5), как видно из рис. 5, подчиняются уравнению Аррениуса. Это дает возможность вычислить эффективные энергии активации процесса, которые оказались

равными соответственно для орто-, мета- и параизомеров 14,5, 16,0 и 13,5 *ккал/моль*. Обращает на себя внимание тот факт, что энергии активации располагаются в ином порядке, чем константы скорости соответствующих процессов.

Увеличение концентрации любого одного компонента реакции при сохранении низменной концентрации второго реагента приводит к увеличению скорости процесса. При этом, как видно из рис. 6, хорошо выполняется соотношение

$$\frac{dx}{dt} = k\,\frac{(a-x)(b-x)}{x},$$

где a и b — начальные концентрации реагентов. Ясно что при $a=b$ это уравнение переходит в (4).

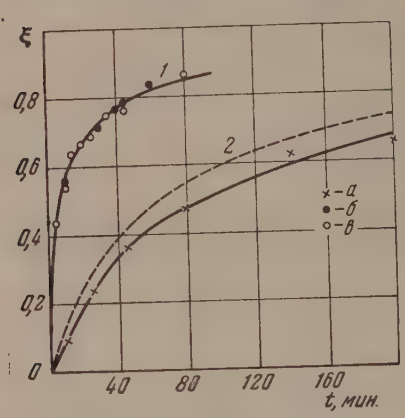


Рис. 7

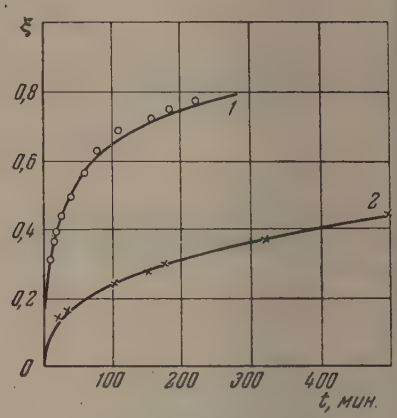


Рис. 8

Рис. 7. Влияние добавок 0,0267 *M* HCl (*а*) и 0,03 *M* NaCl (*б*) на кинетику реакции салицилового альдегида с $NH_2OH.HCl$ при 28,0°. Начальные концентрации реагентов 0,01 *M*. Кривые *1* и *2* проведены по уравнению $\frac{d\xi}{dt} = 0{,}045\,\frac{(1-\xi)^2}{c+\xi}$ с $c=0$ и $c=2{,}67$

Рис. 8. Кинетика реакции: *1* — салицилового и *2* — метаоксибензойного альдегидов с $C_6H_6NHNH_2.HCl$ при 34,0° в 95%-ном метиловом спирте. Кривые проведены по уравнениям $\frac{d\xi}{dt} = 0{,}0081\,\frac{(1-\xi)^2}{\xi}$ и $\frac{d\xi}{dt} = 0{,}000415\,\frac{(1-\xi)^2}{\xi}$

Наличие величины x в знаменателе уравнения (4) указывает на тормозящее действие конечного продукта на реакцию. В реакции образуются оксим, вода и HCl. Концентрация воды в исходном спирте в наших опытах намного превышает то небольшое количество воды, которое образуется в реакции; следовательно, тормозить реакцию могут только оксим и HCl. Маловероятно ожидать существенного влияния на реакцию нейтрального продукта — оксима. Поэтому естественнее всего предположить, что тормозит реакцию образующаяся соляная кислота.

Из рис. 7 мы видим, что опыт полностью подтверждает это предположение: введение HCl в исходную смесь значительно снижает скорость реакции оксимирования. Если появление в знаменателе выражения для скорости величины x связано с образованием в ходе реакции соляной кислоты, то для случая, когда некоторая концентрация c соляной кислоты имеется с самого начала процесса, должно выполняться уравнение

$$\frac{dx}{dt} = k\,\frac{(a-x)(b-x)}{c+x}. \qquad (6)$$

Из рис. 7 видно, что это уравнение выполняется не вполне удовлетворительно. Имеется не очень сильное, но совершенно отчетливое отклонение экспериментальных точек от кривой, вычисленной по уравнению (6).

Из того же рис. 7 следует, что тормозящее действие HCl связано с появлением в системе иона H^+ (в виде H_3O^+ и $CH_3OH_2^+$), а не иона Cl^-, так как такая же добавка NaCl не оказывает никакого влияния на скорость оксимирования.

Опыт с добавкой NaCl показателен и в другом отношении — он доказывает, что скорость реакции не зависит существенно от ионной силы раствора. Добавка 0,03 *г-моль/л* NaCl к раствору, содержащему 0,01 *г-моль/л* солянокислого гидроксиламина и салицилового альдегида, означает увеличение ионной силы I раствора от 0,02 до 0,08. Если бы реакция была подвержена солевым эффектам, то следовало бы ожидать изменения скорости в $10^{-2,58\cdot10^6(DT)^{-3/2}(\sqrt{I_2}-\sqrt{I_1})}$ раз. Принимая диэлектрическую постоянную 95%-ного метилового спирта равной $31,2\cdot0,95+80,4\cdot0,05=33,6$, получаем, что если бы имел место солевой эффект, скорость изменится в 2,4 раза, что безусловно можно было бы заметить.

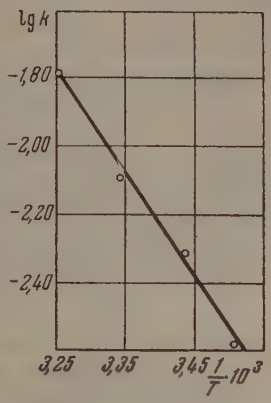


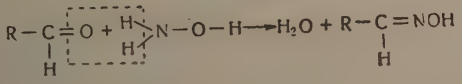
Рис. 9. Зависимость константы скорости k реакции салицилового альдегида с солянокислым фенилгидразином в 95%-ном метиловом спирте от температуры

Для реакций оксибензойных альдегидов с солянокислым фенилгидразином для орто- и метаизомера имеет место тот же кинетический закон (4), что и в случае реакций с солянокислым гидроксиламином (рис. 8). Для салицилового альдегида величина k была определена при нескольких температурах. Зависимость k от температуры хорошо описывается уравнением Аррениуса (рис. 9), и энергия активации этой реакции равна 14,2 *ккал*. Для метаоксибензальдегида определение энергии активации не проводилось.

В случае реакции параоксибензальдегида с солянокислым фенилгидразином кинетический закон (4) не имеет места. Причины аномального поведения этой реакции остались невыясненными.

О механизме реакции оксимирования

Образование оксимов сопровождается существенной перестройкой валентных связей. Эта реакция требует разрыва одной связи C=O, двух связей N—H и образования новой связи C=N



Трудно представить, чтобы такая реакция шла со сколько-нибудь заметной скоростью в один элементарный акт. Поэтому сам факт большой скорости оксимирования при комнатной температуре указывает на сложный механизм процесса.

В то же время, каков бы ни был механизм процесса, он должен включать в себя стадию соединения углеродного атома карбонильной группы с атомом N гидроксиламина. Поэтому существенным является вопрос, в какой форме реагируют друг с другом два исходных реагента. Что касается гидроксиламина, то этот вопрос представляется довольно очевидным. Он находится в растворе в двух формах— в виде иона NH_3OH^+, получающегося непосредственно при растворении солянокислого гидроксиламина, и в виде

молекулы NH_2OH, которая образуется в результате гидролиза иона. Ясно, что ион, атом азота которого соединен четырьмя ковалентными связями с атомами H и группой OH, не способен к каким-либо реакциям присоединения. Наоборот, молекула NH_2OH должна быть активна в реакциях присоединения, так как ее атом обладает неподеленной парой электронов и легко будет вступать в донорно-акцепторное взаимодействие с атомами, имеющими сродство к паре электронов.

С этой точки зрения, довольно естетственным представляется предположение Хаммета, согласно которому NH_2OH присоединяется к иону $RCHOH^+$, получающемуся в результате присоединения протона к кислороду карбонильной группы [схема (1)]. Связь C=O в этой молекуле должна быть значительно расшатана, и атом C должен обладать заметным сродством к паре электронов.

Скорость реакции по схеме (1) записывается в виде:

$$w = k_4 [A^-] [RCHOHN_2OH^+] = k_4 K_1 K_2 K_3 [A^-] [NH_3OH^+] [RCHO],$$

где K_1, K_2 и K_3 — константы равновесия первых трех реакций схемы (1), а k_4 — константа скорости лимитирующей стадии процесса.

Обозначая соответственно через x, a и b текущую концентрацию конечного продукта — HCl и начальные концентрации солянокислого гидроксиламина и альдегида, а также объединяя все константы, получаем

$$\frac{dx}{dt} = k' [A^-](a - x)(b - x).$$

Чтобы привести это уравнение в соответствии с экспериментальными данными, нужно предположить, что концентрация частиц $[A^-]$ обратно пропорциональна x, т. е. обратно пропорциональна концентрации ионов SH_2^+ и не зависит от концентрации исходных веществ. Такой частицей в рассматриваемой системе может быть только ион S^-(OH^-, или CH_3O^-). В этом случае

$$\frac{dx}{dt} = k' [S^-] (a - x)(b - x) = k' K_w \frac{(a - x)(b - x)}{x} = k \frac{(a - x)(b - x)}{x}.$$

Существенно, что согласно схеме (1), величина k в соответствии с полученными экспериментальными данными в первом приближении не должна зависеть от ионной силы раствора. Действительно константы равновесия K_1, K_2 и K_3 не должны зависеть от ионной силы. Наоборот, величина K_w в силу вторичного солевого эффекта зависит от ионной силы раствора $K_w = K_{w0} \cdot 10^{2,58 \cdot 10^6 (DT)^{-3/2} \sqrt{I}}$. Величина k_4 также в силу первичного солевого эффекта должна зависеть от ионной силы раствора

$$k_4 = k_{40} \cdot 10^{-2,58 \cdot 10^6 (DT)^{-3/2} \sqrt{I}}.$$

Поскольку в выражение для k входит произведение $k_4 K_w$, то эффективная константа скорости не должна зависеть от ионной силы, что и наблюдается на опыте.

Полученные данные позволяют также оценить энтропию образования катиона $RCHOHNH_2OH^+$ из исходных ионов. Действительно, скорость реакции равна скорости лимитирующей стадии

$$w \approx 10^{11} e^{-E_1/RT} [OH^-] [Q^+]$$

где

$$Q^+ = RCHOHNH_2OH^+.$$

Вводя константу равновесия реакции

$$NH_3OH^+ + RCHO \rightleftarrows Q^+$$

$K = e^{\frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H}{RT}}$ и ионное произведение

$$K_w = e^{\frac{\Delta S_w^0}{R} - \frac{\Delta H_w}{RT}}$$

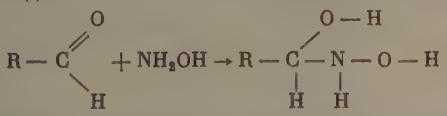
получаем

$$w \approx 10^{11} e^{-\frac{E_1+\Delta H+\Delta H_w}{RT}} \frac{[NH_3OH^+][RCHO]}{[SH_2^+]} e^{\frac{\Delta S^0}{R} + \frac{\Delta S_w^0}{R}}$$

Все входящие в это выражение величины кроме ΔS^0 могут быть оценены. Величина w, отнесенная к произведению $[NH_3OH^+][RCHO]/[SH^+_2]$, есть эффективная константа скорости рассматриваемой реакции, т. е. величина порядка 10^{-2} мин.$^{-1}$ или 10^{-4} сек.$^{-1}$. Величина $E_1+\Delta H+\Delta H_w$ есть эффективная энергия активации процесса, известная из опыта и равная 14 *ккал*. Поэтому $e^{-\frac{E_1+\Delta H+\Delta H_w}{RT}} \approx 10^{-10}$. Предполагая, что ΔS_w^0 не меняется при переходе от чистой воды к водноспиртовой смеси, получаем $\Delta S_w^0 = -18$ *кал*/°К. Простой подсчет дает $\Delta S^0 = -3$ *кал*/°К. Следовательно, образование промежуточного иона сопровождается незначительным уменьшением стандартной энтропии. Это представляется довольно естественным, так как в этой реакции должны частично компенсировать друг друга небольшое уменьшение энтропии за счет уменьшения числа частиц и небольшое увеличение энтропии за счет уменьшения сольватации в результате увеличения объема иона в ходе реакции.

Таким образом полученные данные полностью согласуются со схемой (1).

В то же время следует иметь в виду, что полученные данные нельзя рассматривать как однозначное подтверждение схемы (1). Такой же кинетический закон может быть выведен, исходя из представлений о молекулярном механизме процесса, считая, что определяющей стадией процесса является присоединение молекулы свободного гидроксиламина к молекуле альдегида



Данные, полученные в настоящей работе, недостаточны, чтобы сделать окончательный выбор между этими двумя схемами.

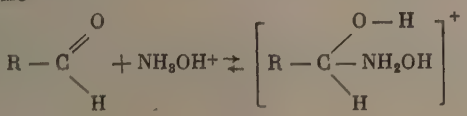
ВЫВОДЫ

1. Кинетика реакций оксибензойных альдегидов с солянокислым гидроксиламином и фенилгидразином описывается уравнением

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{(a-x)(b-x)}{x}.$$

2. Один из конечных продуктов реакции — соляная кислота — тормозит реакцию. Хлористый натрий не влияет на кинетику процесса. Это указывает, что тормозящее действие HCl связано с ее кислотными свойствами и что в реакции отсутствует солевой эффект.

3. Полученные данные могут быть поняты, если принять, что реакция протекает по схеме



$$\left[R-C\begin{matrix} O-H \\ NH_2OH \\ H \end{matrix} \right]^{+} + S^{-} \rightleftarrows R-\underset{\underset{H}{|}}{C}=NOH + SH + H_2O,$$

причем последняя реакция является лимитирующей.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
10.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Г. Кнорре, Н. М. Эмануэль, ДАН, 91, 1163, 1953.
2. L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, 1940, стр. 330—336.
3. L. A. Wiles, E. C. Baughan, Journ. Chem. Soc., 933, 1953.
4. Д. Г. Кнорре, Н. М. Эмануэль, статья в сборнике «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд-во АН СССР, 1955 г., стр. 115; Успехи химии, 24, 275, 1955.
5. K. Reimer, F. Tiemann, Ber., 9, 824, 1876.
6. «Синтезы органических препаратов», Изд-во АН СССР, 1952, сб. 3, стр. 363.

О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА ИЗ АТОМОВ И РАДИКАЛОВ

Л. И. Авраменко и Р. В. Колесникова

Образование перекиси водорода из радикалов и атомов наблюдалось рядом авторов [1—8]. В работах этих авторов четко сформулированы представления о механизме образования перекиси. Эти представления сводятся к тому, что перекись водорода образуется как из гидроксильного радикала в результате рекомбинации, так и из перекисного радикала HO_2.

Основанием к принятию представления об образовании перекиси водорода из гидроксильного радикала послужили опыты Бонгоффера и Пирсона [9], а также опыты Родебуша [1, 2, 4] с сотрудниками. Бонгоффер и Пирсон изучали спектры излучения высоковольтного разряда в парах воды. Эти исследователи обнаружили в спектре излучения полосы радикала гидроксила и серию Бальмера атомного водорода. Попытка обнаружить спектры атомного кислорода окончилась неудачей. На этом основании было сделано заключение о том, что пары воды диссоциируют в электрическом разряде главным образом на H и OH.

Родебуш с сотрудниками наблюдали образование перекиси водорода, пропуская струю паров воды при низком давлении через электрический разряд и собирая продукты в ловушке, охлаждаемой жидким воздухом. Наблюдавшиеся при этом количества перекиси зависели от расстояния ловушки от зоны разряда.

Так, например, в одной из работ Родебуша [4], в которой ловушка помещалась вблизи разряда, получался 60%-ный выход перекиси водорода. Такие большие выходы перекиси объяснялись ассоциацией двух гидроксильных радикалов на холодных стенках ловушки.

В. Н. Кондратьев [10], анализируя имевшиеся к тому времени экспериментальные данные, связанные с механизмом и кинетикой рекомбинации гидроксила, пришел к выводу о том, что основным процессом, приводящим к исчезновению гидроксила с образованием перекиси водорода, является не рекомбинация на стенке, а объемная рекомбинация гидроксила при тройных соударениях. Таким образом разные авторы по-разному объясняли механизм образования перекиси водорода из гидроксильного радикала, но все авторы считали, что причиной образования перекиси водорода из продуктов разряда в парах воды является рекомбинация гидроксильных радикалов.

Опыты Гейба и Хартека [5—7], в которых наблюдалось образование перекиси водорода при реакции атомов водорода с молекулярным кислородом, послужили основанием к принятию представления об образовании перекиси водорода из радикалов HO_2, которые образуются при тройных столкновениях при температурах до 100°C.

В более поздних опытах одного из нас [8] также наблюдалось образование перекиси водорода из газов, образующихся в разряде в парах воды. Однако в этих опытах было показано, что кроме свободного гидроксильного радикала и атомов водорода из разряда в парах воды вытягивается третья активная частица — атом кислорода. Причем оказалось, что концентрации атомов кислорода, вытягиваемые из зоны разряда в парах воды и измеряемые химическим путем, на порядок величины больше, чем концентрации гидроксила, измеряемые спектроскопическим методом. Поскольку

в работе Л. И. Авраменко [8] количества перекиси водорода были небольшими по сравнению с количествами перекиси, обнаруживаемыми Родебушем [4], то можно было допустить, что эти количества образовались вследствие рекомбинации свободного гидроксила на стенке или в объеме.

Однако прямые измерения концентраций гидроксила, вытягиваемых из зоны разряда в парах воды, с одновременным измерением выходов перекиси водорода, в наших опытах, о которых речь будет ниже, а также сравнение концентраций гидроксила с выходами перекиси водорода в опытах Родебуша [1] показывают явное несоответствие между концентрациями гидроксила и выходами перекиси водорода.

Таким образом новые опытные факты, полученные авторами, и критическое рассмотрение старых опытных фактов и соображений приводят к необходимости внести уточнения и изменения в представления о механизме образования перекиси водорода из атомов и радикалов. Особенно это касается механизма образования перекиси из гидроксильного радикала.

Новые опытные данные были получены при помощи вакуумной струевой установки, принципиальная схема которой приведена на рисунке. Установка изготовлена из молибденового стекла. Пары воды или молекулярный водород (предварительно высушенный) поступали в разрядную трубку *1*, питаемую трансформатором высокого напряжения (напряжение около 5000 V), сила тока во вторичной цепи 250 mA.

Далее струя проходила сопло *2* и реакционный сосуд *3*. Сопло длиной 30 *мм* имело диаметр у разрядной трубки 1—3 *мм*, а у реакционного сосуда 3—5 *мм*. Наличие сопла, соединяющего разрядную трубку с реакционным сосудом, позволяет отделить зону разряда, где на взаимодействие свободных атомов и радикалов влияют заряженные частицы, от зоны реакции, где влияние заряженных частиц исключено. Измерения температуры проводилось термопарой *4*, которая могла помещаться в различных местах реакционного сосуда. В реакционный сосуд, в случае надобности, мог подаваться через вводы *5*, *6* и *7* кислород. В съемной ловушке *8*, охлаждаемой жидким азотом, конденсировались продукты реакции. В опытах, где использовался разряд в водороде, в ловушку *8* заранее помещалось определенное количество воды. Давление в реакционном сосуде измерялось ртутным манометром *9* при помощи отсчетного микроскопа. Калиброванная колба *10* и краны-вентили служили для дозировки подаваемых в реакционный сосуд газов. Откачка производилась вакуумным насосом мощностью 100 *л/сек*.

Перекись водорода определялась титрованием 0,0125 *N* раствором перманганата в кислой среде.

В работе были использованы реакционные сосуды с разными параметрами. Сосуд *1* имел длину 50 *см*, диаметр 1,5 *см*. Сопло имело диаметр у разрядной трубки 3 *мм*, у реакционного сосуда 5 *мм*. Сосуд *2* имел длину 60 *см* и диаметр 1,75 *см*. Сопло имело диаметр у разрядной трубки 1,5 *мм*, у реакционного сосуда 3 *мм*. Сосуд *3* имел длину 40 *см* и диаметр 3,08 *см*. Сопло имело диаметр у разрядной трубки 2 *мм*, у реакционного сосуда 4 *мм*. Сосуд *4* имел длину 40 и 130 *см*, диаметр 1,8 *см*. Сопло имело диаметр у разрядной трубки 1 *мм*, у реакционного сосуда *3* *мм*. Сосуды *1* и *2* имели на концах кварцевые окошки. В этих сосудах производились спектроскопические измерения концентраций свободного гидроксила при помощи метода линейчатого поглощения [10].

ОБРАЗОВАНИЕ H_2O_2 ИЗ ГАЗОВ РАЗРЯДА В ПАРАХ ВОДЫ

Нами были проведены опыты, направленные на выяснение влияния различных параметров сосуда (длины) и условий проведения опыта на выход перекиси водорода из газов, получающихся в разряде в парах воды. С этой целью были измерены скорости накопления перекиси в сосудах

с различным расстоянием ловушки от разряда и различными скоростями струи.

В табл. 1 приведены результаты таких измерений.

Таблица 1

№ сосудов	Давление в реакционном сосуде в *мм* рт. ст.	Скорость накопления перекиси $\times 10^{-10}$ в молек./сек.	Расстояние ловушки от разряда в *см*	Скорость струи в *см/сек*
1	3,8	0,5	50	700
1	0,8	0,06	50	175
2	1,6	0,08	60	110
2	2	0,09	60	120
3	1,6	0,93	40	400
4	0.6	7,3	40	2100
4	0,2	3	40	640
4	0,7	12,3	40	1300
4	1,1	0,25	130	1000

Из табл. 1 видно, что чем ближе находится ловушка к зоне разряда, тем больше образуется перекиси водорода. Этот результат находится в согласии с опытами Родебуша [4] и других, и подтверждает заключение об образовании перекиси водорода на холодных стенках сосуда. Наши опыты (табл. 1) показали также сильное влияние скорости струи на выход перекиси: чем больше скорость струи, тем больше образуется перекиси. Это также понятно, если помнить, что радикалы и атомы, образующиеся в разряде, могут исчезать не только с образованием перекиси, но и другими путями: чем быстрее эти радикалы будут лететь, тем больше их достигнет холодной ловушки.

Однако этими опытами не решается вопрос о механизме образования перекиси водорода через гидроксильные радикалы, поскольку измерений концентрации гидроксила не проводилось.

ОБРАЗОВАНИЕ H_2O_2 ИЗ ГИДРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Для того чтобы быть уверенным в том, что причиной образования перекиси водорода при закалке продуктов диссоциации паров воды в электрическом разряде является рекомбинация гидроксильных радикалов, нужно провести количественные измерения концентрации гидроксила, вычислить количество перекиси, которое может образоваться из гидроксила, и сравнить это количество с наблюдаемым на опыте. Такие измерения нами были проведены в сосудах *1* и *2*. При этом оказалось, что суммарное количество гидроксила по всей длине сосуда в самом лучшем случае составляет $S \cdot 10^{15}$, где S — площадь поперечного сечения сосуда, равная 1,76 *см*². Если допустить такой идеальный случай, когда все радикалы гидроксила превращаются только в перекись водорода, то этих количеств гидроксила достаточно будет для объяснения малых количеств перекиси водорода в сосудах *1*, *2* и *3*. Но этих количеств недостаточно для объяснения скорости образования перекиси в сосуде *4*. Это видно из следующих элементарных подсчетов. Концентрация гидроксила, вытягиваемого из разряда в парах воды, как это было показано раньше [8], на порядок величины меньше концентрации атомов кислорода. Концентрация атомов кислорода в сосуде *4* у сопла (начальная концентрация) нами измерена. Она составляет $3 \cdot 10^{13}$ *атомов/см*³. Следовательно, начальная концентрация гидроксила составляет $0{,}3 \cdot 10^{13}$. Если допустить, что все радикалы гидроксила превратятся в H_2O_2, то максимальная скорость образования H_2O_2 в этом случае

должна получиться умножением половины начальной концентрации гидроксила на скорость струи и площадь поперечного сечения, т. е.

$$\frac{0{,}3\cdot 10^{13}\cdot 1300\cdot 2{,}55}{2} = 5\cdot 10^{15}\ \frac{\text{молекул}}{\text{секунду}}.$$

На опыте измерено $12{,}3\cdot 10^{16}$.

Таким образом мы столкнулись с несоответствием между количествами перекиси водорода, которые должны были бы получаться, даже в идеальных условиях, если допускать, что вся перекись водорода образуется из гидроксильных радикалов, с теми большими количествами, которые обнаруживаются. Поэтому естественно было предположить, что перекись водорода получается от взаимодействия атомов кислорода с водой.

ОБРАЗОВАНИЕ H_2O_2 ИЗ АТОМОВ КИСЛОРОДА и H_2O

В литературе известны [11] случаи реакции присоединения атомов кислорода к молекулам при температуре жидкого азота. Поэтому представлялось вероятным, что именно атомы кислорода, получающиеся в разряде в парах воды, ответственны за образование больших количеств перекиси

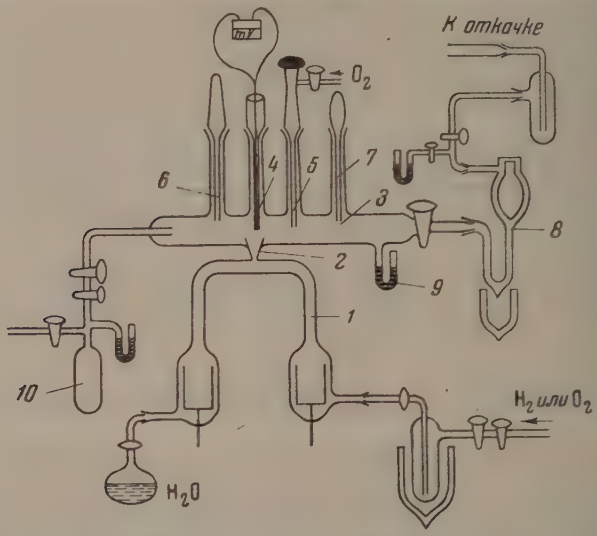


Схема установки: *1* — разрядная трубка; *2* — сопло; *3* — реакционный сосуд; *4* — термопара; *5,6,7* — вводы для добавок O_2 или H_2O; *8* — съемная ловушка; *9* — манометр; *10* — калиброванная колба

водорода на стенках ловушки, охлаждаемой жидким воздухом. Для проверки правильности такого предположения были поставлены опыты с сосудом *4*, в котором в качестве источника атомов кислорода использовался разряд в молекулярном кислороде. При этом для устранения возможности проникновения следов паров воды в разряд молекулярный кислород добывался нагреванием предварительно откачанного и тщательно высушенного марганцовокислого калия. Опыты велись в следующей последовательности: через разряд вместо воды пропускалась струя сухого кислорода; после достижения стационарных условий струи в реакционный сосуд *3* через ввод *7* (рис. 1) впускались пары воды. Парциальное давление паров воды составляло не более 0,1 *мм* рт. ст. В таких условиях в ловушке *8*, охлаждаемой жидким воздухом, обнаружена перекись водорода. Результаты измерений изложены в табл. 2.

В опытах, в которых в струю кислорода, прошедшего разряд, пары воды не подавались, перекиси водорода не обнаруживается. В этом случае ловушку, охлаждаемую жидким воздухом, вода помещалась заранее перед опытом.

Таблица 2

Давление кислорода в *мм* рт. ст.	Скорость накопления перекиси $\times 10^{-16}$ в *молек./сек*	Скорость струи в *см/сек*
7	0,38	600
8	0,56	600

Следует отметить также, что в условиях проводившихся опытов с разрядом в молекулярном кислороде, в сосуде был отмечен запах озона в ловушке. В других сосудах озон не наблюдался. Таким образом прямые опыты приводят нас к выводу о том, что атомы кислорода вступают в химическую реакцию с парами воды на холодных стенках с образованием перекиси водорода. Следовательно, большие выхода перекиси водорода, образующейся на холодных стенках ловушки из продуктов разряда в парах воды, также являются следствием реакции атомов кислорода с парами воды.

ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА ИЗ РАДИКАЛОВ HO_2

Как известно [5—7], образование перекиси водорода всегда имеет место в некоторых количествах при взаимодействии атомов водорода (вытягиваемых из зоны разряда в водороде) с молекулярным кислородом. В этом случае образование перекиси водорода мыслится через предварительное образование радикала HO_2.

Образование радикала HO_2 при взаимодействии атомов водорода, полученных в разряде в водороде, с молекулой кислорода в присутствии гелия было показано масс-спектрометрически [12]. Поэтому образование перекиси водорода в этих условиях через радикал HO_2 можно считать доказанным.

Нами были проведены опыты по получению перекиси водорода при реакции атомов водорода с молекулой кислорода и получены новые данные.

В табл. 3 приведены результаты опытов.

Таблица 3

Давление водорода в *мм* рт. ст.	Добавки O_2 в *мм* рт. ст.	Расстояние от сопла в *см*	Скорость накопления перекиси водорода $\times 10^{-16}$ в *молек./сек*	№ сосуда
9	0,2	60	0,5	2
7	0,6	40	6,8	4
8	0,6	40	2,5	4
7	0,6	40	1,2	4
7	0,6	130	0,5	4

Опыты проводились на той же установке рис. 1 и с теми же сосудами, которые описаны выше.

Из табл. 3 видно что скорость образования перекиси с увеличением расстояния ловушки от сопла уменьшается. Однако если это уменьшение (примерно в 2,5 раза) сравнить с уменьшением скорости образования перекиси, получающейся из атомов кислорода (табл. 1), то бросается в глаза огромная разница во влиянии расстояния ловушки от сопла на скорость образования перекиси.

Такая огромная разница во влиянии указывает на разные пути образования перекиси водорода. Мы уже показали, что в случае образования

перекиси из газов, вытягиваемых из разряда в парах воды, перекись образуется на холодных стенках ловушки. Поэтому существенно было, на каком расстоянии от разряда находится холодная ловушка. В случае же образования перекиси водорода из радикала HO_2 такого сильного влияния расстояния ловушки не наблюдается.

Следовательно, для образования перекиси из радикала HO_2 мало существенно, где находится холодная ловушка.

Из табл. 3 также видно, что, несмотря на одинаковые условия, получаются различные скорости накопления перекиси водорода. Причиной этого является обработка стенок реакционного сосуда. В табл. 3 второй опыт проведен после длительной (10 час.) обработки сосуда продуктами разряда в водороде. Четвертый опыт проведен после 5-часовой обработки реакционного сосуда продуктами разряда в парах воды. Обработка сосуда продуктами из разряда в парах воды производит на поверхность сосуда действие, обратное тому, которое производит обработка атомами водорода. После обработки атомами кислорода скорость образования перекиси водорода уменьшается. Обработка атомами водорода способствует увеличению скорости образования перекиси.

В заключение авторы выражают благодарность Н. Н. Семенову за ценную дискуссию.

ВЫВОДЫ

1. При помощи спектроскопических измерений показано, что за образование больших количеств перекиси водорода из продуктов, вытягиваемых из разряда в парах воды, не может быть ответственна рекомбинация гидроксильных радикалов.

2. Прямыми опытами показано образование перекиси водорода из атомов кислорода и молекул воды на стенках ловушки, охлаждаемой жидким воздухом.

3. Доказано, что образование перекиси водорода на холодных стенках ловушки из газов, вытягиваемых из разряда в парах воды, обусловлено взаимодействием атомов кислорода с парами воды.

4. Показано, что скорость образования перекиси водорода из радикала HO_2 зависит от состояния поверхности сосуда.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
7.VI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Rodebush a. M. H. Wahl, Journ. Chem. Phys., 1, 696, 1933.
2. R. W. Campbell a. W. H. Rodebush, Journ. Chem. Phys., 4, 293, 1936.
3. K. H. Geib, Journ. Chem. Phys., 4, 391, 1936.
4. W. H. Rodebush, Keiser, McKee a. Qouagliano, Journ. Amer. Chem. Soc., 69, 538, 1947.
5. K. H. Geib u. P. Harteck, Ber. Deutsch. chem. Ges., 65, 1551, 1932.
6. K. H. Geib a. P. Harteck, Trans. Farad. Soc., 30, 131, 134, 1934.
7. K. H. Geib, Zs. phys. Chem., A169, 161, 1934.
8. Л. И. Авраменко, Журн. физ. химии, 23, 790, 1949.
9. K. F. Bonhoeffer u. T. G. Pearson, Zs. phys. Chem., B14, 1, 1931.
10. В. Н. Кондратьев, Свободный гидроксил, М., ГОНТИ, 1939.
11. K. H. Geib u. P. Harteck, Zs. phys. Chem., A170, 1, 1934.
12. S. N. Foner a. R. L. Hudson, Journ. Chem. Phys., 21, 1608, 1953.

К ТЕОРИИ ВЫРОЖДЕННОГО РАЗВЕТВЛЕНИЯ

I. КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ РЕАКЦИЙ С ВЫРОЖДЕННЫМИ РАЗВЕТВЛЕНИЯМИ

Н. С. Ениколопян

Теория разветвленных и неразветвленных цепных реакций разработана Н. Н. Семеновым [1] и его школой. Сложные химические реакции, включающие в себя образование ряда стабильных промежуточных продуктов и привлекающие в настоящее время внимание широких кругов физико-химиков [2], часто протекают по механизму с вырожденными разветвлениями.

Кинетика реакций, протекающих с вырожденными разветвлениями [1,3], отличается от кинетики разветвленных и неразветвленных реакций. Несмотря на важность и распространенность процессов, протекающих с вырожденными разветвлениями, кинетические закономерности этих реакций в достаточной мере не изучены [4].

В сложных химических реакциях, протекающих с вырожденными разветвлениями, возможны два основных случая, существенно отличающихся друг от друга по своим кинетическим законам.

Продукт, дающий вырожденное разветвление, в дальнейшем не расходуется, а накапливается; иными словами, он является конечным или одним из конечных продуктов реакции:

$$\text{Исходное вещество} \begin{cases} \xrightarrow{1} \text{конечный продукт} \\ \xrightarrow[2]{} \text{продукт, дающий вырожденное разветвление} \end{cases} \qquad \text{(I)}$$

Возможны случаи, когда реакция по первому пути не идет. Тогда вещество, дающее вырожденное разветвление, будет основным и единственным продуктом реакции. С точки зрения кинетики протекания процесса наличие или отсутствие первого пути принципиально ничего не изменяет. Однако ради общности мы будем полагать, что реакция может идти и по первому пути.

Вещество, дающее вырожденное разветвление, может дальше реагировать и давать конечные продукты реакции, т. е. является промежуточным продуктом:

$$\text{Исходное вещество} \longrightarrow \text{промежуточный продукт, дающий вырожденное разветвление} \rightarrow \text{конечный продукт,} \qquad \text{(II)}$$

Рассмотренными примерами не исчерпывается все многообразие сложных реакций, но с кинетической точки зрения большое число процессов можно свести к этим двум случаям.

Рассмотрим первый случай. Скорость реакции:

$$w = an + cn, \qquad (1)$$

где a — произведение константы скорости элементарного процесса, приводящего к образованию конечного продукта, на концентрацию, соответствующего исходного вещества (очевидно, что в случае, когда реакция идет только по пути образования конечного продукта, дающего вырожденное разветвление, a будет равняться нулю); c — произведение константы скорости элементарного процесса, приводящего к образованию продукта,

дающего вырожденное разветвление, на концентрацию соответствующего исходного вещества; n — концентрация активных частиц.

Скорость изменения концентрации активных центров при линейном обрыве цепей равна

$$\frac{dn}{dt} = w_0 + hx - gn, \tag{2}$$

где w — скорость зарождения активных частиц; h — константа скорости элементарного процесса вырожденного разветвления (если процесс идет с участием исходного вещества, то h — произведение константы на концентрацию соответствующего исходного вещества); x — концентрация вещества, дающего вырожденное разветвление; g — константа скорости гибели активных частиц.

Через некоторое время после начала реакции можно с достаточной точностью считать, что концентрация активных частиц постоянна. Такое допущение возможно, если иметь в виду, что атомы и радикалы реагируют с малой энергией активации и их время жизни много меньше времени жизни вещества, дающего вырожденное разветвление. В дальнейшем отсчет времени мы будем вести с момента, когда можно производную концентрации активных частиц по времени приравнивать нулю. Можно показать, что это равноценно сдвигу начала отсчета на величину, меньшую или порядка 10^{-3} *сек*.

Приравнивая правую часть уравнения (2) нулю, для концентрации активных частиц получим

$$n = \frac{w_0}{g} + \frac{h}{g}x. \tag{3}$$

Скорость образования x

$$\frac{x}{dt} = cn. \tag{4}$$

Перепишем уравнения (3) и (4) в безразмерных координатах:

$$\eta = 1 + \xi \tag{5}$$

и

$$\frac{d\xi}{d\tau} = \varepsilon\eta, \tag{6}$$

где

$$\eta = \frac{g}{w_0}n; \quad \xi = \frac{h}{w_0}x; \quad \tau = gt; \quad \varepsilon = \frac{ch}{g^2}.$$

Решая совместно (5) и (6) и полагая, что в начале реакции $x = 0$, получим

$$\xi = e^{\varepsilon\tau} - 1. \tag{7}$$

Уравнение для скорости реакции (1) перепишем в виде:

$$\theta = \eta, \tag{8}$$

где

$$\theta = \frac{gw}{(a+c)\,w_0}.$$

Для скорости реакции из уравнений (5), (7) и (8) получим

$$\theta = e^{\varepsilon\tau}. \tag{9}$$

При интегрировании уравнения (6) мы пренебрегли изменением концентрации исходных веществ, т. е. рассмотрели только начало процесса.

На рис. 1 изображены кинетические кривые накопления вещества x при различных значениях безразмерного параметра ε. Чем больше ε, т. е. чем больше, при прочих равных условиях, скорость процесса вырожденного разветвления, тем больше скорость накопления x. Отметим, что кине-

ческие кривые накопления других продуктов реакции, а также кривые степени превращения исходных веществ будут иметь такую же форму.

На рис. 2 показана зависимость безразмерной скорости реакции θ от безразмерного времени при различных значениях ε. Как видно, скорость реакции непрерывно растет со временем, стремясь к очень большим значениям. Падение скорости реакции можно заметить только при учете расхода исходных веществ. Кроме того, как и следовало ожидать, чем больше ε тем больше ускорение реакции.

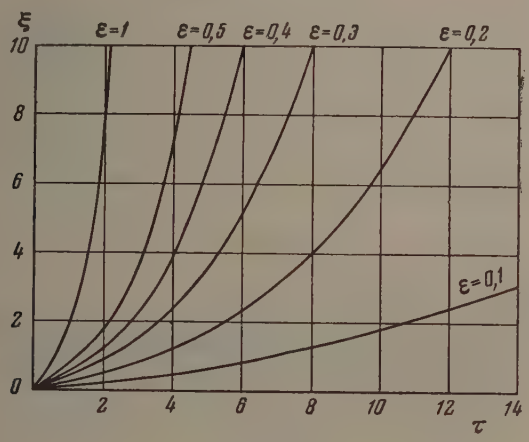


Рис. 1

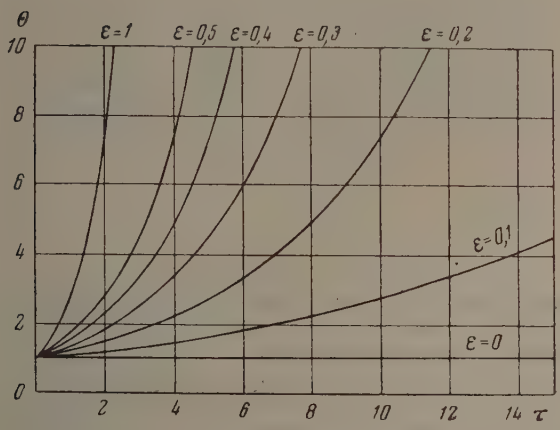


Рис. 2

Из рис. 2 и уравнения (9) видно, что для всех значений ε скорость реакции при $t=0$, как и следовало ожидать, не равна нулю. Это объясняется тем, что отсчет времени реакции начинается с момента установления стационарной концентрации активных частиц, т. е. нуль оси абсцисс (рис. 2) сдвинут вправо примерно на величину, практически меньшую чем 10^{-3} κ. Очевидно, что при $a=0$ общая картина не изменится.

Мы получим совершенно иной результат, если примем, что x не может быть вырожденного разветвления. Тогда безразмерная скорость реакции станет равной единице, и реакция пойдет с постоянной скоростью неразветвленным цепным путем.

Уравнение кинетики расходования исходного вещества может быт получено интегрированием (9):

$$\zeta = \frac{e^{\varepsilon\tau} - 1}{\varepsilon}, \qquad (10$$

где $\zeta = \frac{g^2}{(a+c)\,w_0} y$; y — количество израсходованного исходного вещества

Сравнивая выражения (7) и (10), замечаем, что функции ξ и ζ отличаютс в ε раз. Следовательно, кинетические кривые ζ будут подобны кривы рис. 1 с координатами, уменьшенными в ε раз.

Рассмотрим второй случай, когда x может расходоваться, т. е. x являет ся промежуточным продуктом.

В этом случае необходимо рассмотреть несколько возможных меха низмов образования и расходования x. Рассмотрим случай, когда x ра ходуется независимо от цепного пути его образования. Пренебрегая, ка и прежде, расходом x при вырожденном разветвлении, для скорости изме нения концентрации x получим

$$\frac{dx}{dt} = cn - bx, \qquad (11$$

где b — константа скорости расходования x.

Возможно, что b — не простая константа реакции, а сочетание несколь ких констант в зависимости от механизма расходования x.

В безразмерных координатах уравнение (11) примет вид:

$$\frac{d\xi}{d\tau} = \eta - \varepsilon\xi, \qquad (12$$

где

$$\tau = \frac{ch}{g} t; \quad \varepsilon = \frac{bg}{ch}; \quad \xi = \frac{h}{w_0} x; \quad \eta = \frac{g}{w_0} n.$$

Решением уравнения (12) после подстановки значения η из урав нения (5), при начальных условиях $\tau = 0$, $\xi = 0$ будет

$$\xi = \frac{e^{(1-\varepsilon)\tau} - 1}{1 - \varepsilon}. \qquad (13$$

Скорость реакции

$$\theta = \frac{e^{(1-\varepsilon)\tau} - \varepsilon}{1 - \varepsilon}. \qquad (14$$

Безразмерный параметр ε указывает на эффективность вырожденног разветвления.

Рассмотрим следующие три случая:

$\varepsilon < 1$. Скорость образования промежуточного продукта больше ско рости его расходования. Скорость реакции непрерывно растет согласн уравнению (13), пока не начнет сказываться расходование исходного ве щества. Одновременно растет концентрация промежуточного продукта x

$\varepsilon = 1$. Концентрация x возрастает пропорционально времени

$$x = \tau. \qquad (15$$

Скорость реакции также является линейной функцией времени

$$\theta = 1 + \tau. \qquad (16$$

При больших τ $\theta = \tau$.

$\varepsilon > 1$. Концентрация x вначале растет по закону

$$\xi = \frac{1 - e^{-(\varepsilon-1)\tau}}{\varepsilon - 1} \qquad (17$$

при больших временах контакта становится равной

$$\xi = \frac{1}{\varepsilon - 1}. \tag{18}$$

Скорость реакции соответственно вначале растет

$$\theta = \frac{\varepsilon - e^{-(\varepsilon-1)\tau}}{\varepsilon - 1} \tag{19}$$

при больших временах становится постоянной

$$\theta = \frac{\varepsilon}{\varepsilon - 1}. \tag{20}$$

Реакция переходит в вырожденно неразветвленную стадию. Скорость реакции остается постоянной и немного больше начальной. Строго говоря,

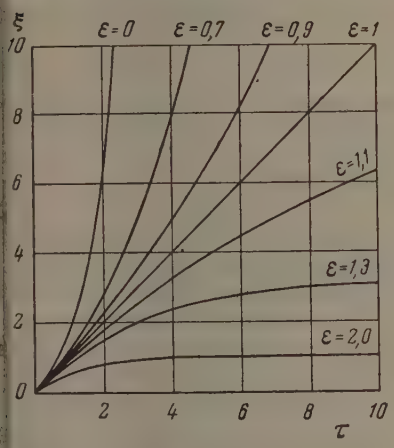


Рис. 3

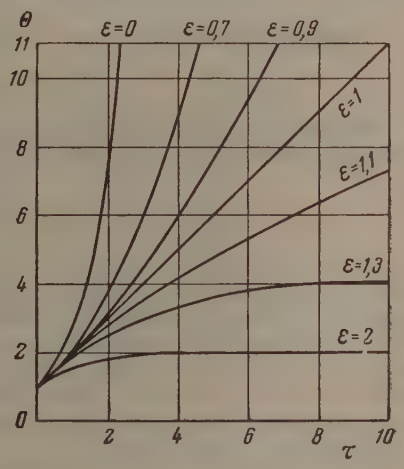


Рис. 4

ассмотренный выше случай, когда x только накапливается и не расходуется, является частным случаем схемы (II). Действительно, выше мы итали, что расходованием x в процессе, ведущем к образованию активных частиц, можно пренебречь, как это мы и сделали в уравнении (4). При более строгом рассмотрении, если считать, что в выражении (11) $= h$, получим уравнение, аналогичное уравнениям (7) и (9).

На рис. 3 представлены рассчитанные по уравнению (7) зависимости онцентрации x от времени τ при различных значениях параметра ε.

На рис. 4 представлены рассчитанные по уравнению (9) зависимости корости реакции от времени при различных ε.

В процессах окисления углеводородов более широко распространен лучай, когда активный центр одновременно участвует и в образовании x з исходных продуктов и в реакциях его расходования. В этом случае корость накопления x будет

$$\frac{dx}{dt} = an - bxn \tag{21}$$

ли в безразмерных координатах

$$\frac{d\xi}{d\tau} = \eta(1 - \xi), \tag{22}$$

где

$$\xi = \frac{b}{a} x; \quad \tau = \frac{bw_0}{g} t; \quad \eta = \frac{g}{w_0} n.$$

Скорость же накопления активных центров попрежнему будет описываться уравнением (2). Вводя безразмерный параметр $\alpha = \frac{ah}{bw_0}$, уравнение (2) перепишем

$$\frac{bw_0}{g^2} \frac{d\eta}{d\tau} = 1 + \alpha\xi - \eta = 0. \quad (23$$

Скорость реакции

$$w = an$$

или

$$\theta = \eta, \quad (24$$

где

$$\theta = \frac{g}{aw_0} w.$$

Подставив значение η из уравнения (23) в уравнение (22), получи

$$\frac{d\xi}{d\tau} = (1 + \alpha\xi)(1 - \xi). \quad (25$$

Решением уравнения (25) в предположении, что в начале реакци концентрация x равна нулю, будет

$$\xi = \frac{e^{(1+\alpha)\tau} - 1}{e^{(1+\alpha)\tau} + \alpha}. \quad (26$$

Как и следовало ожидать, из уравнения (26) получаем, что концентра ция промежуточного вещества, даже при постоянной концентрации ис ходных веществ, не может бесконечно увеличиваться. Она вначале рас тет и при больших временах, когда $e^{(1+\alpha)\tau}$ становится намного больше α доходит до своего максимального значения $\xi = 1$ или $x_{\text{макс}} = a/b$. К та кому же выводу можно придти без интегрирования уравнения (25), счи тая, что при достижении максимальной концентрации его производна по времени равна нулю.

Безразмерная скорость реакции согласно уравнениям (24) и (23

$$\theta = 1 + \alpha \frac{e^{(1+\alpha)\tau} - 1}{e^{(1+\alpha)\tau} + \alpha}. \quad (27$$

В случае $\alpha = 0$, т. е. если промежуточный продукт не способен заро дить активные центры с большей скоростью, чем исходные веществ (hx мало по сравнению с w_0), скорость реакции станет равной единице Это означает, что реакция идет неразветвленным цепным путем с постоян ной скоростью. Это совершенно не скажется на величине максимальної концентрации x, но очень сильно удлинит время достижения этой кон центрации. Изменение концентрации x

$$\xi = 1 - e^{-\tau}. \quad (28$$

Очевидно, что если учитывать расходование исходных веществ, т можно показать, что при $a > b$ возможны случаи, когда концентрация до конца реакции не достигнет своего максимального значения a/b.

Величина параметра α определяет эффективность вырожденного раз ветвления. При α, равном единице, скорость реакции может стать тольк вдвое больше скорости неразветвленной реакции, что практически трудн заметить. Обычно в реальных условиях наблюдается довольно сильно самоускорение реакции, что соответствует $\alpha \gg 1$.

На рис. 5 показаны зависимости концентрации x от времени при раз личных значениях безразмерного параметра α. Кривые вычислены п уравнению (26). Как видно, максимальная концентрация совершенн

не зависит от значения α. Время же достижения максимальной концентрации тем меньше, чем больше α.

На рис. 6 показаны зависимости скорости реакции от времени при различных α. Кривые вычислены по уравнению (27). Скорость реакции быстро растет до максимального значения, равного

$$\theta = 1 + \alpha, \tag{29}$$

а затем остается постоянной. Чем больше α, тем больше максимальная скорость. Таким образом мы приходим к выводу, что в сложных реакциях, протекающих с вырожденным разветвлением, принципиально возможны случаи, когда реакция вначале протекает с ускорением до определенной

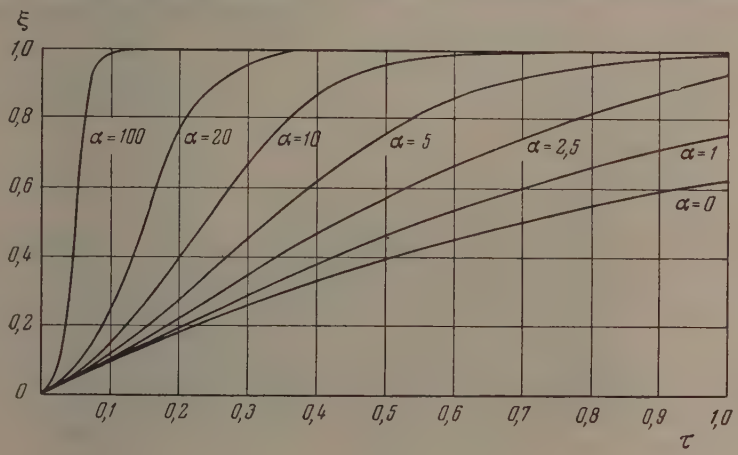


Рис. 5

стадии, а затем скорость ее остается постоянной. Иными словами, реакция протекает во времени в две резко отличных друг от друга стадии: сначала «разветвленная» реакция с ускорением, а затем «неразветвленная» с постоянной скоростью. На самом деле в этих стадиях идет процесс вырожденного разветвления с той только разницей, что вначале концентрация промежуточного продукта, ответственного за вырожденное разветвление, мала и по мере его накопления реакция ускоряется. Ускорение продолжается до тех пор, пока не достигается максимальная концентрация x. Соответственно с этим вся реакция идет с максимальной и постоянной скоростью, имитируя собой неразветвленную реакцию.

Скорость неразветвленной цепной реакции в принятых нами безразмерных координатах равна единице. В рассмотренном случае скорость намного больше единицы, т. е. активные частицы уже зарождаются не со скоростью w_0, как в обычных неразветвленных реакциях, а со скоростью $w_0 + h\frac{a}{b}$, что и обеспечивает большую скорость процесса.

Этот теоретический результат хорошо подтверждается многочисленными экспериментальными данными. Бон и Гартнер [5] нашли, что реакция окисления метана после некоторого периода индукции протекает с постоянной скоростью. К такому же результату пришел автор совместно с Л. В. Кармиловой и А. Б. Налбандяном [6] при изучении реакции окисления метана при более высоких температурах. Нами было показано, что в момент, когда концентрация формальдегида, являющегося в данном случае продуктом, способным дать вырожденное разветвление, доходит до своего максимального значения, скорость реакции также становится и остается максимальной и постоянной. К такому же экспериментальному

результату пришел автор при исследовании реакции медленного окисления метана при помощи метода раздельного калориметрирования. Как известно, метод раздельного калориметрирования дает возможность прямо на опыте определить скорость реакции.

В кинетической практике общепризнан прием, когда исследуется влияние добавок промежуточного или конечного вещества на кинетику реакции. Рассмотрим случай, когда в исходную смесь добавлено некоторое количество вещества x, способного дать вырожденное разветвление. Изменение концентрации x со временем будет описываться уравнением

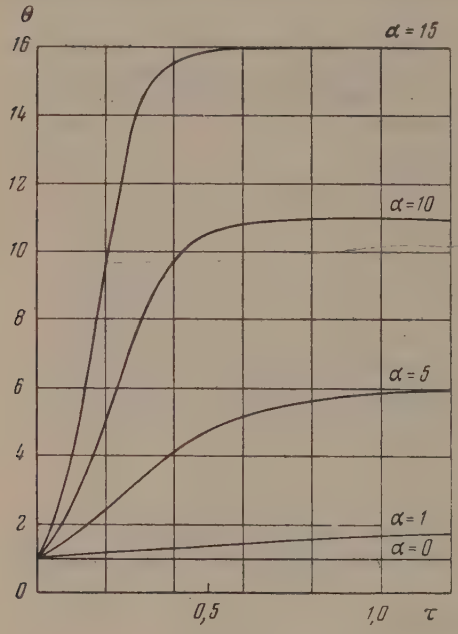


Рис. 6

$$\xi = \frac{\varepsilon e^{(1+\alpha)\tau} - 1}{\varepsilon e^{(1+\alpha)\tau} + \alpha}, \qquad (30)$$

где

$$\varepsilon = \frac{1 + \alpha\xi_0}{1 - \xi_0}, \qquad (31)$$

$\xi_0 = x_0 a/b$ — безразмерная концентрация добавленного вначале x_0. Уравнение (30) легко может быть получено интегрированием (25), учитывая что вначале было добавлено вещество x в количестве x_0.

Скорость реакции

$$\theta = 1 + \alpha \frac{\varepsilon e^{(1+\alpha)\tau} - 1}{\varepsilon e^{(1+\alpha)\tau} + \alpha}. \qquad (32)$$

Очевидно, что без добавок $\varepsilon = 1$ и уравнения (30) и (32) соответственно переходят в уравнения (26) и (27). С другой стороны, чем больше количество добавленного вещества x_0, тем больше начальная скорость реакции. Это видно из уравнения для начальной скорости:

$$\theta_н = 1 + \alpha\xi_0. \qquad (33)$$

Однако скорость реакции не остается на этом высоком уровне ($\xi_0 > 1$) и быстро падает до значения максимальной скорости, характерной для данной реакции

$$\theta = 1 + \alpha. \qquad (34)$$

На рис. 7 показана рассчитанная по уравнению (30) зависимость концентрации x от времени при различных ξ_0. Расчет проводился для значения $\alpha = 10$. Обращают на себя внимание три характерных случая.

При добавках x_0, меньших чем a/b ($\xi_0 < 1$), его концентрация со временем растет до значения $\xi = 1$, а затем остается постоянной.

$x_0 = a/b$, концентрация x со временем не меняется.

При добавках x_0, больших чем a/b ($\xi > 1$), концентрация падает до значения a/b, затем остается постоянной.

На рис. 8 показана, рассчитанная по уравнению (32) зависимость скорости реакции от времени при различных начальных концентрациях x_0 и $\alpha = 10$. Здесь также наблюдаются три аналогичных случая.

$x_0 > a/b$ — скорость реакции вначале растет и становится постоянной.

$x_0 = a/b$ — скорость реакции с самого начала постоянна.

$x_0 > a/b$ — скорость реакции вначале велика и затем падает до постоянной величины.

Экспериментальный пример, который иллюстрирует сказанное выше, мы находим в работе И. В. Березина, Е. Т. Денисова и Н. М. Эмануэля [7], где изучалось действие добавок циклогексанола на образование этого

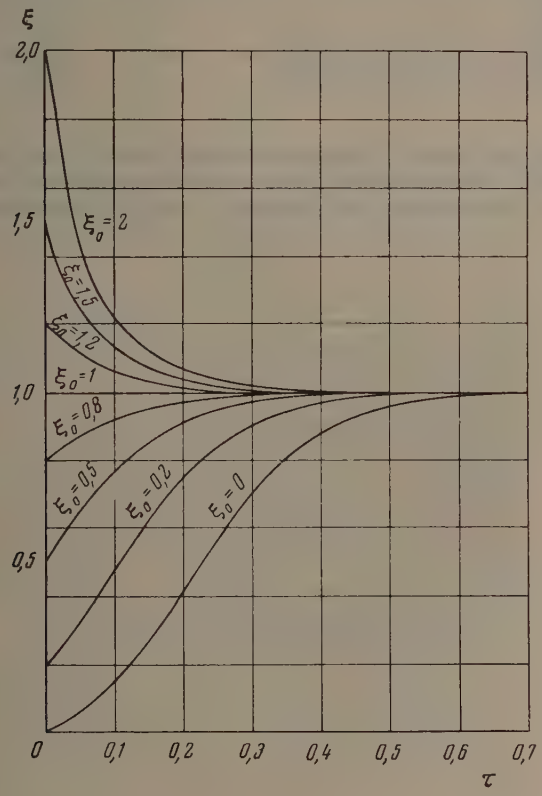


Рис. 7

продукта при окислении циклогексана. Стремясь доказать природу предельных выходов циклогексанола, эти авторы исследовали добавки циклогексанола, меньшие и большие чем предельные. При этом они показали, что в случае добавки, меньшей чем предельная, происходит дорастание концентрации до предельного значения, а в случае большей добавки, наоборот,— падение концентрации до предельной, что находится в полном соответствии с развитой нами теорией *.

В работе Н. Я. Черняк, В. Л. Антоновского, А. Ф. Ревзина и В. Я. Штерна [8] было исследовано поведение добавок ацетальдегида в реакции окисления пропана, где ацетальдегид является продуктом, обуславливающим вырожденное разветвление. Было показано, что, независимо от начального количества добавленного ацетальдегида, в реакции окисления пропана всегда устанавливается одна и та же концентрация ацетальдегида. Результаты этих опытов приведены в таблице.

* К. Е. Круглякова и Н. М. Эмануэль, изучая влияние добавки ацетальдегида на реакцию окисления пропана, получили аналогичные результаты.

Влияние добавок CH_3CHO на его выход при окислении смеси $C_3H_8 + O_2$; $T = 350°$ С

Состав исходной смеси в *мм* рт. ст.	Содержание CH_3CHO в конце фракции в *мм* рт. ст.
$140\,C_3H_8 + 140\,O_2$	4,5
$140\,C_3H_8 + 140\,O_2 + 1{,}9\ CH_3CHO$	4,7
$140\,C_3H_8 + 140\,O_2 + 4{,}5\ CH_3CHO$	4,5
$140\,C_3H_8 + 140\,O_2 + 8\,CH_3CHO$	4,6

Как видно из таблицы, начальная концентрация CH_3CHO совершенно не влияет на его концентрацию, устанавливающуюся по ходу реакции. Этот результат полностью подтверждает наши теоретические выводы.

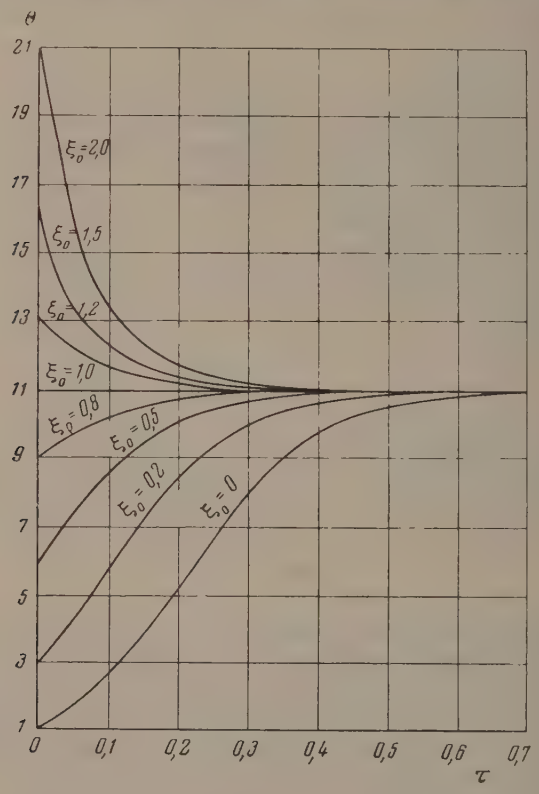


Рис. 8

Добавка вещества x по ходу реакции нами не рассматривается, так как это не внесет ничего нового в общую кинетическую картину процесса. Все перечисленные здесь закономерности останутся в силе.

До сих пор мы рассматривали только начальную стадию реакции и пренебрегали расходом исходных веществ, считая концентрацию их постоянной. Учет расходования исходных веществ в принципе не изменит общую кинетическую картину рассмотренных процессов, но сделает

ее более полной и приблизит к реально наблюдаемым на опыте зависимостям [9].

Скорость реакции с учетом расходования исходных веществ напишется так:

$$-\frac{dp}{dt} = kpn, \tag{35}$$

где p — текущее давление исходного вещества; k — константа скорости реакции продолжения цепи.

Концентрация активных центров

$$n = \frac{w_0}{g} + \frac{h}{g}x. \tag{36}$$

Здесь пренебрегается зависимостью w_0 от концентрации исходных веществ, так как w_0 играет существенную роль только в начале реакции, когда p_0 можно считать постоянным. Реакция вырожденного разветвления от p не зависит. Скорость образования x соответственно будет

$$\frac{dx}{dt} = kpn - bxn. \tag{37}$$

В безразмерных координатах выражения (35), (36) и (37) примут вид:

$$\frac{d\vartheta}{d\tau} = \varepsilon_1 \vartheta \eta, \tag{38}$$

$$\eta = 1 + \alpha\xi, \tag{39}$$

$$\frac{d\xi}{d\tau} = \varepsilon_2 (\vartheta - \xi)\eta, \tag{40}$$

где

$$\vartheta = \frac{p}{p_0}; \quad \xi = \frac{x}{p_0}\frac{b}{k}; \quad \eta = \frac{g}{w_0}n; \quad \tau = kp_0t,$$

$$\alpha = \frac{hk}{bg}p_0; \quad \varepsilon = \frac{w_0}{p_0 g}; \quad \varepsilon_2 = \frac{w_0}{p_0 g}\frac{b}{k}.$$

Разделив (40) на (38) и решив в предположении, что при $\vartheta = 1$ $\xi = 0$, получим

$$\xi = \frac{\varepsilon}{\varepsilon - 1}\vartheta(1 - \vartheta^{\varepsilon - 1}), \tag{41}$$

где

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = \frac{b}{k}.$$

При $\varepsilon \ll 1$ (41) упростится

$$\xi = \varepsilon(1 - \vartheta). \tag{42}$$

Подставив (42) в (39), а последнее в (38) и решив, учитывая, что при $\tau = 0$ $\vartheta = 1$, получим

$$\vartheta = \frac{1 + \beta}{e^{\varepsilon_1(1+\alpha)t} + \beta}, \tag{43}$$

где $\beta = \alpha\varepsilon$.

Кинетика накопления промежуточного продукта будет описываться выражением:

$$\xi = \varepsilon\frac{e^{\varepsilon_1(1+\beta)\tau}}{e^{\varepsilon_1(1+\beta)\tau} + \beta}, \tag{44}$$

а скорость реакции:

$$-\frac{d\vartheta}{d\tau} = \frac{(1+\beta)^2 e^{\varepsilon_1(1+\beta)\tau}}{[e^{\varepsilon_1(1+\beta)\tau} + \beta]^2} \tag{45}$$

На рис. 9 показаны рассчитанные по уравнениям (43), (44) и (45) зависимости концентрации исходного вещества (кривая *1*) скорости реакции (кривая *2*) и концентрации промежуточного продукта x от времени (кривая *3*). Расчет проводился для значений $\varepsilon_1 = 100$, $\varepsilon = 0{,}01$ и $\beta = 100$. Как видно, скорость реакции не стремится к постоянному значению, а после достижения максимума падает. Концентрация x до конца реакции растет, ибо скорость образования всегда больше скорости расходования ($\varepsilon \ll 1$).

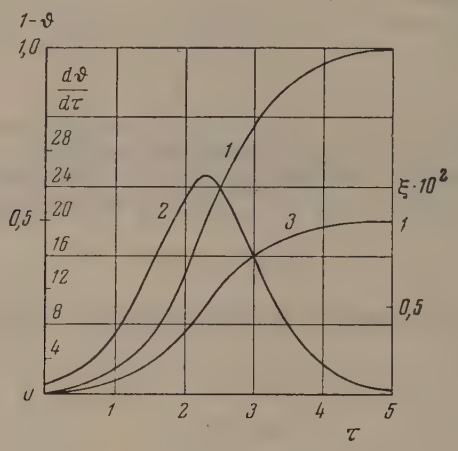


Рис. 9

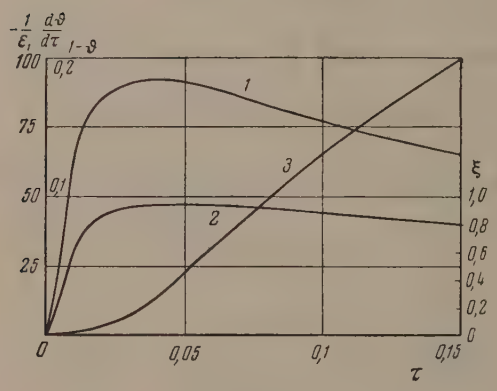


Рис. 10

Совершенно по-другому протекает реакция, когда константа скорости образования промежуточного продукта x меньше или сравнима с константой скорости его расходования $\varepsilon \gtrsim 1$.

Подставив (41) и (39) в (38), для скорости расходования исходных веществ получим

$$\frac{1}{\varepsilon_1}\frac{d\vartheta}{d\tau} = \vartheta\left[1 + \frac{\alpha\varepsilon}{\varepsilon - 1}\,\vartheta(1 - \vartheta^{\varepsilon-1})\right]. \qquad (46)$$

Вообще говоря, уравнение (46) в простых функциях не решается. Только при некоторых определенных значениях ε можно получить решение в простых функциях.

С кинетической точки зрения особый интерес представляет решение при значениях $\varepsilon \gg 1$. Уравнение (46) было решено нами для значений $\varepsilon = 100$ и $\alpha = 100$. Для решения пользовались следующим приемом:

$$\int\limits_{1}^{1-1/\varepsilon} \frac{d\vartheta}{\vartheta\left[1+\frac{\alpha\varepsilon}{\varepsilon-1}\vartheta(1-\vartheta^{\varepsilon-1})\right]} + \int\limits_{1-1/\varepsilon}^{\vartheta_1} \frac{d\vartheta}{\vartheta\left[1+\frac{\alpha\varepsilon}{\varepsilon-1}\vartheta(1-\vartheta^{\varepsilon-1})\right]} +$$

$$+ \int\limits_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \frac{d\vartheta}{\vartheta\left[1+\frac{\alpha\varepsilon}{\varepsilon-1}\vartheta(1-\vartheta^{\varepsilon-1})\right]} = -\varepsilon_1\tau. \tag{47}$$

Разделив таким образом правую часть выражения (47) на три интеграла, для каждого из которых характерна своя область изменения ϑ,

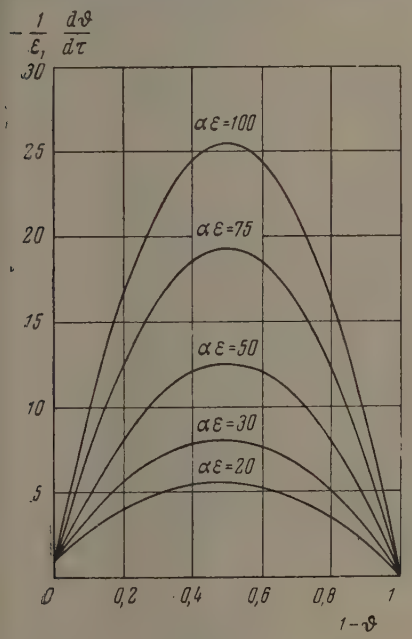


Рис. 11

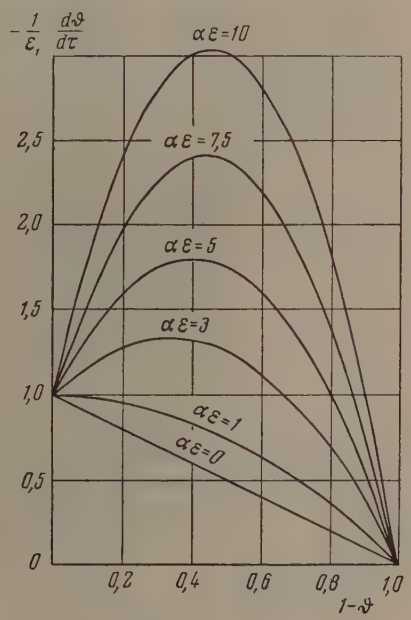


Рис. 12

можно первый и третий интегралы приближенно взять в элементарных функциях. В первом интеграле можно с достаточной точностью считать, что $\vartheta \approx 1$; тогда получим

$$\int\limits_{1}^{1-1/\varepsilon} \frac{d\vartheta}{1+\alpha(1-\vartheta^{\varepsilon})}. \tag{48}$$

Сделаем подстановку $\vartheta = 1-(u/\varepsilon)$

$$-\frac{1}{\varepsilon}\int\limits_{0}^{1} \frac{du}{1+\alpha(1-e^{-u})}. \tag{49}$$

Решением уравнения (49) будет

$$\frac{1}{\varepsilon(1+\alpha)} \ln \frac{z}{\frac{1+\alpha}{\alpha}-2}\Bigg|_{1}^{1/e} = 5{,}61\cdot 10^{-4}, \text{ где } z = e^{-u}.$$

Начиная с концентрации исходного вещества $\vartheta = 0{,}95$, когда $\vartheta_1^{100} < 0{,}01$, этим членом можно пренебречь по сравнению с единицей:

$$\int_{0,9}^{\vartheta_2} \frac{d\vartheta}{\vartheta(1+\alpha\vartheta)} = \ln\frac{\vartheta_2}{1+\alpha\vartheta_2} + 6{,}92. \qquad (50)$$

Интеграл, соответствующий реакциям $0{,}99 \leqslant \vartheta \leqslant 0{,}05$, вычислялся суммированием с интервалом 0,005 по оси ϑ.

Результаты этих расчетов приведены на рис. 10. Кривые *1*, *2* и *3* показывают изменение скорости реакции, концентрации x и исходных веществ со временем. В отличие от предыдущего случая ($\varepsilon \ll 1$) скорость реакции и концентрация x быстро доходят до своего максимального значения, а затем медленно спадают по мере выгорания исходных веществ.

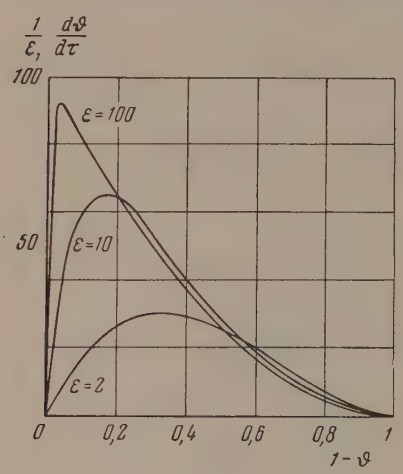


Рис. 13

Рассмотрим зависимость скорости реакции от выгорания $1 - \vartheta$. Из выражения (40) для $\varepsilon \ll 1$ получим

$$-\frac{1}{\varepsilon_1}\frac{d\vartheta}{d\tau} = \vartheta\,[1 + \alpha\varepsilon(1-\vartheta)]. \qquad (51)$$

На рис. 11 и 12 приведены зависимости скорости реакции от выгорания при различных значениях $\alpha\varepsilon$. Как видно, при больших $\alpha\varepsilon$ максимум скорости реакции наступает в момент половины превращения. По мере уменьшения $\alpha\varepsilon$ максимум становится все меньше и сдвигается в сторону больших концентраций исходного вещества. При $\alpha\varepsilon = 0$ реакция протекает без вырожденного разветвления, а наибольшая скорость наблюдается в начале реакции. Это характерно для реакций, в которых константа скорости образования промежуточного продукта много больше констант скорости его расходования ($\varepsilon \ll 1$). В реакциях, в которых константа скорости образования x сравнима или меньше константы его расходования, наблюдается другая картина.

На рис. 13 приведена зависимость скорости реакции от выгорания для $\alpha = 100$ и различных значений ε. Как видно, с увеличением ε максимум скорости реакции сдвигается в сторону малых выгораний, одновременно растет и величина максимальной скорости [10].

В заключение приношу глубокую благодарность А. Б. Налбандяну за внимание к настоящей работе.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрена кинетика реакций, протекающих с вырожденными разветвлениями, в которых вещество, обуславливающее вырожденное разветвление, является конечным продуктом распада.

2. Показано, что если вещество, обуславливающее вырожденное разветвление, является промежуточным продуктом, то реакция протекает в две резко отличные друг от друга стадии. Сначала реакция самоускоряется, а после достижения максимальной концентрации промежуточного продукта, обуславливающего вырожденное разветвление, наступает стационарность.

3. Показано, что добавки в исходную смесь веществ, обуславливающих ырожденное разветвление, увеличивают только начальную скорость, овершенно не влияя на дальнейшее протекание реакции.

4. Рассмотрена кинетика реакции, протекающей с вырожденным разетвлением с учетом расходования исходного вещества.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
12.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимиздат, М.—Л., 1934.
2. Н. М. Эмануэль, Сб. «Вопросы хим. кинетики катализа и реакционной способности». Изд-во АН СССР, 1955, стр. 11.
3. Н. Н. Семенов, Z. Phys. Chem., B, II, 464, 1930; Журн. физ. химии, 3, 4, 1933.
4. Н. Н. Семенов, Успехи химии, 20, 673, 1951.
5. W. A. Bone a. J. K. Gardner, Proc. Roy Soc., A154, 297, 1936.
6. Л. В. Кармилова, Диссертация ИХФ, 1954.
7. И. В. Березин, Е. Б. Денисов и Н. М. Эмануэль, Сб.: «Вопросы хим. кинетики, катализа и реакционной способности», Изд-во АН СССР, 1951, стр. 273.
8. Н. Я. Черняк, В. Л. Антоновский, А. Ф. Ревзин и В. Я. Штерн, Журн. физ. хим., 28, 240, 1954.
9. Н. Н. Семенов, ДАН, 44, 68, 1944.
0. Н. Н. Семенов, Изв. АН СССР, ОХН, 3, 210, 1945.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА $C_3H_7J + J^{*-}$ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 2500 *кг/см*²

М. Г. Гоникберг, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Ф. С. Дьячковский, Г. И. Лихтенштейн и А. А. Опекуно

В работе [1] было исследовано влияние высокого давления на величи ну констант скорости молекулярно-ионных реакций изотопного обмена ио дистого и бромистого н-пропила соответственно cJ^{131} и Br^{82} в 90%-ном спир те. Было найдено, что при увеличении давления константы скорости эти реакций (k) возрастают. На основании полученных экспериментальны данных было вычислено изменение объема $\Delta v^{\neq}$ при образовании активиро ванного комплекса в изученных реакци ях по известному уравнению теори переходного состояния:

$$\Delta v^{\neq} = -\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p}\right)_T 2{,}3\,RT. \quad (1$$

Значение $\Delta v^{\neq}$ для реакции $C_3H_7J +$ $+ J^{*-}$ оказалось равным —13 *см*³/*моль*

Можно было, однако, ожидать, чт вычисляемая по уравнению (1) из ки нетических данных величина $\Delta v^{\neq}$ долж на зависеть от природы растворителя Одним из нас [2] было предложено вы ражение для $\Delta v^{\neq}$, учитывающее объем ный эффект растворения исходных ве ществ и сольватации самого активиро ванного комплекса:

$$\Delta v^{\neq} = \Delta v_0^{\neq} + \Delta v_s^{\neq} - \Delta v_{i,s}. \quad (2$$

Здесь $\Delta v_0^{\neq}$ — изменение объема пр образовании 1 *моля* активированног комплекса в отсутствие растворителя $\Delta v_s^{\neq}$ — изменение объема, обусловле ное сольватацией 1 *моля* активиро ванного комплекса, и $\Delta v_{i,s}$ — измене ние объема при растворении молеку или сольватации ионов, вступающи в реакцию (в расчете на образование и них 1 *моля* активированного комплек са); $\Delta v^{\neq}$ попрежнему вычисляется п уравнению (1) на основании экспери ментальных данных о зависимости константы скорости реакции от дав ления.

Рис. 1. Схема установки: *1* — воронка; *2* — поршень; *3* — поршень; *4* — сосуд высокого давления; *5* — сильфонное устройство; *6* — термостат; *7* — вентиль; *8* — цилиндр низкого давления

В отсутствие сольватации активированного комплекса

$$\Delta v^{\neq} = \Delta v_0^{\neq} - \Delta v_{i,s} \quad (3$$

и, следовательно, в различных растворителях (1 и 2)

$$\Delta v_1^{\neq} - \Delta v_2^{\neq} = -(\Delta v_{i,s,1} - \Delta v_{i,s,2}). \qquad (4)$$

В настоящей работе исследовано влияние давления до 2500 *кг/см*^{2} на скорость изотопного обмена иодистого н-пропила с KJ^{131} в чистом спирте и спирто-водных растворах, а также в ацетоне.

Исследование в спиртовых и спирто-водных растворах проводилось при концентрациях 0,1 *M* KJ и 0,5 *M* н-C_3H_7J; в ацетоновом растворе концентрации обоих компонентов равнялись 0,005 *M*. Применявшиеся спирт и ацетон по своим константам отвечали литературным данным, иодистый калий был химически чистый.

Исследование кинетики реакций изотопного обмена под давлением проводилось в аппарате, изображенном на рис. 1. Растворы галоидного алкила и иодистого калия в исследуемом растворителе после смешения заливались через воронку *1* в сосуд высокого давления *4*, помещенный в термостат *6*. Затем в цилиндр низкого давления *8* насосом подавалось масло, которое перемещало вниз поршни *2* и *3*, создавая таким образом высокое давление в сосуде *4*. Отбор проб для анализа производился через вентиль *7*. Измерение давления осуществлялось манометром на 4000 *кг/см*^{2}, заполненном смесью глицерина с водой и отделенным от реакционной смеси сильфонным устройством *5*. Давление поддерживалось постоянным в пределах ± 40 *кг/см*^{2}, колебания температуры не превышали 0,1°.

Методы обработки и анализа проб изложены в работе [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование кинетики реакции в чистом спирте и в спирто-водных растворах показало, что с разбавлением спирта водой скорость реакции несколько уменьшается при всех исследованных давлениях. Типичные кинетические кривые для чистого спирта, а также 80 и 70% спирто-водных растворов при давлении 2500 *кг/см*^{2} приведены на рис. 2. Во всех случаях полученные данные описываются кинетическим уравнением для молекулярно-ионных реакций:

$$k = -\frac{2,3}{(a+b)t} \lg\left[1 - \left(1 + \frac{b}{a}\right) y\right], \qquad (5)$$

где a и b — концентрации KJ и C_3H_7J, t — время в секундах, y—доля радиоактивного иода, перешедшего из KJ^{131} в галоидалкил [4].

Результаты опытов в чистом спирте при давлении 1, 1500 и 2500 *кг/см*^{2} нанесены на рис. 3 в координатах, соответствующих уравнению (5). Из этого рисунка можно сделать вывод о значительном увеличении константы скорости реакции с повышением давления. Приблизительно такое же ускорение реакции давлением наблюдается и в исследованных спирто-водных растворах (см. ниже, табл. 1).

Совершенно иные результаты были получены при исследовании той же реакции в ацетоновом растворе. Хотя и в этом случае кинетика реакции при всех исследованных давлениях описывается уравнением (5), давление оказывает на константу скорости противоположное влияние по сравнению с реакцией в спиртовых растворах: скорость реакции с повышением давления весьма заметно уменьшается. Результаты, полученные при давлениях 1, 1500 и 2500 *кг/см*^{2}, изображены на рис. 4. Следует отметить, что по своей абсолютной величине k в ацетоне значительно больше, чем в спирте.

В табл. 1 сведены все полученные результаты, а также вычисленные по уравнению (1) значения $\Delta v^{\neq}$ при атмосферном давлении.

Данные последнего столбца табл. 1 свидетельствуют о том, что вычисляемые по кинетическим данным значения $\Delta v^{\neq}$ в спирте и в ацетоне раз-

Таблица 1

Изотопный обмен н-C_3H_7J + J^{*-} в различных растворителях

Растворитель	$k \cdot 10^5$, *л моль⁻¹сек⁻¹*			$\Delta v^{\neq}$, *см³/моль*
	1 *кг/см²*	1500 *кг/см²*	2500 *кг/см²*	
Спирт	10	18	23,5	—12,5
90% спирта + 10% воды*	8	18	22	—13
80% » + 20% »	8		20	
70% » + 30% »	8,5	16	18	—10,5
Ацетон	2300	1300	800	+10

* По данным работы [1] с NaJ^{131}.

личаются приблизительно на 22 *см³/моль*, что приводит даже к перемен знака $\Delta v^{\neq}$. Представлялось важным выяснить, не обусловлено ли это ра личие разной величиной объемных эффектов растворения исходных ве ществ в исследованных растворителях.

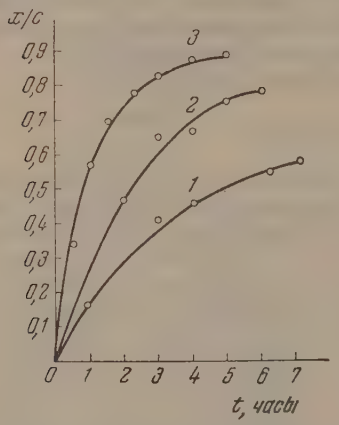


Рис. 2. Кинетика изотопного обмена н-C_3H_7J + J^{*-} в спирто-водных смесях, содержащих *1*—70%; *2*—80%; *3*—100% спирта; $x/c=y$; $a=0{,}5$ *молей/л*; $b=0{,}1$ *молей/л*; $T=20°C$, $p=2500$ *кг/см²*

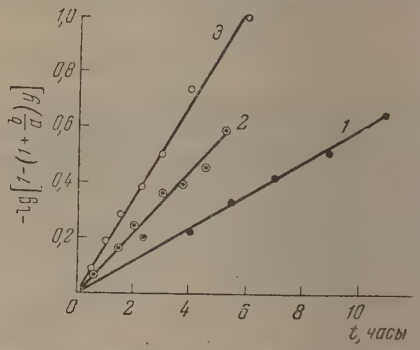


Рис. 3. Скорость изотопного обмена, н-C_3H_7J + J^{*-} в спиртовом растворе при давлениях: *1* — 1 *кг/см²*; *2*—1500 *кг/см²* и *3*—2500 *кг/см²*; $a=0{,}5$ *молей/л*, $b=0{,}1$ *молей/л*; $T=20°C$

Объемный эффект при растворении галоидалкила в спирте и ацетоне как и следовало ожидать, оказался весьма небольшим и не превыша нескольких *см³/моль*. В табл. 2 приведены полученные нами данные о объемном эффекте Δv_{KJ} при растворении KJ (в пересчете на 1 *моль* KJ

Из данных табл. 2 следует, что сжатие при растворении KJ в ацетон (при концентрации 0,005 *M*) приблизительно на 36 *см³/моль* больше чем в спирте (при концентрации 0,1 *M*); эта разность превышает разност значений $\Delta v^{\neq}$, найденных из кинетических данных. Следует, однако, учести что наблюденное сжатие (Δv_{KJ}) обусловлено сольватацией как ионо иода, участвующих в интересующей нас реакции (Δv_{J^-}), так и ионов кали (Δv_{K^+}).

Для применения уравнений (2), (3) или (4) требуется исключить и Δv_{KJ} сжатие за счет сольватации K^+. Для точного решения этой задач не имеется данных. Однако известно, что в воде подвижности гидрати рованных ионов K^+ и J^- весьма близки по своей величине; следовательно

степени гидратации этих ионов также близки. Отсюда можно с достаточным основанием сделать вывод, что степень сольватации ионов K^+ и J^- в одном и том же растворителе не может очень сильно различаться.

Если мы поэтому примем приближенно Δv_{J^-} равным Δv_{K^+}, то разность в величинах сжатия при сольватации ионов пода в ацетоне и в спирте составит около 18 *см³/моль*, что уже близко к величине разности $\Delta v^{\neq}$ в тех же растворителях (но с обратным знаком). На основании уравнения (4) можно было бы сделать заключение, что активированный комплекс в изученной реакции вовсе или почти не сольватирован.

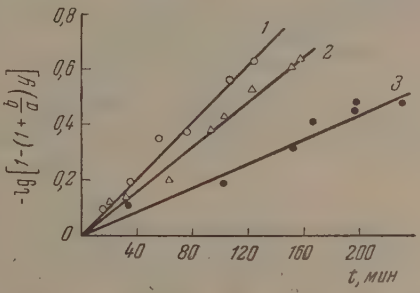


Рис. 4. Скорость изотопного обмена н-C_3H_7J + J^{*-} в ацетоне при давлениях: *1*—1 *кг/см²*, *2* — 1500 *кг/см²* и *3*—2500 *кг/см²*; $a = b = 0{,}005$ *молей/л*; $T = 20°C$

Однако предположение о столь значительной десольватации, происходящей при образовании активированного комплекса, наталкивается на ряд трудностей. Прежде всего такой процесс сильно эндотермичен, что вряд ли может быть компенсировано положительным тепловым эффектом при образовании активированного комплекса. Поэтому можно было бы ожидать, что энергия активации реакции должна быть значительной. Между тем, как показали наши опыты, энергия активации исследованной реакции в спиртовом растворе равна 19 *ккал/моль*, а в ацетоновом растворе — даже 15 *ккал/моль*. Далее, процесс десольватации должен быть связан с значительным увеличением энтропии. Однако предэкспоненциальный фактор в уравнении Аррениуса для исследованной реакции, по данным наших опытов, имеет нормальную величину (порядка 10^{10} — в спиртовом растворе и 10^9— в ацетоновом растворе). Следовательно, если десольватация в изученной реакции действительно имеет место, то образование активированного комплекса должно быть связано, наряду с десольватацией, также и с другими процессами, приводящими к значительному снижению энтропии. Выяснение этого вопроса явится предметом наших дальнейших исследований.

Таблица 2

Объемный эффект растворения KJ (*в см³/моль*)

Растворитель — спирт		Растворитель — ацетон	
с, моль/л	Δv_{KJ}	*с, моль/л*	Δv_{KJ}
0,0352	—22	0,0063	—56
0,0515	—22	0,0109	—53
0,0516	—22	0,0128	—51,5
0,0585	—21	0,0211	—50,5
0,0682	—21	0,0275	—47

В заключение отметим, что представление о параллелизме между изменением объема при активации $\Delta v^{\neq}$ и энтропией активации $\Delta S^{\neq}$ (см. [5]), как это следует из настоящей работы, не имеет общего характера.

В работе принимали участие лаборант В. В. Богачева и механик В. А. Кузнецов.

ВЫВОДЫ

1. Найдено, что повышение давления от атмосферного до 2500 *кг/см²* вызывает увеличение константы скорости реакции изотопного обмена $C_3H_7J + J^{*-}$ в спиртовых и спирто-водных растворах более чем в два раза. В ацетоновом растворе константа скорости этой реакции при указанном повышении давления уменьшается почти в три раза.

2. Сопоставлены результаты кинетических опытов и измерений вели чин сжатия при растворении KJ в спирте и в ацетоне; обсуждено предполо жение, что при реакции иодистого н-пропила с ионом иода в указанны растворителях сольватированный ион J^- должен для вступления в активи рованный комплекс лишиться значительной части своей сольватной об лочки.

Академия наук СССР
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Институт химической физики
Москва

Поступила
31.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман, М. Г. Гоникберг, В. Б. Миллер, Ю. М. Ш повалов, В. С. Звездкин, ДАН, 92, 365, 1953.
2. М. Г. Гоникберг, ДАН, 102, 117, 1955.
3. М. Б. Нейман, Ю. М. Шаповалов, В. Б. Миллер, Журн. фи химии, 28, 1243, 1954.
4. М. Б. Нейман, В. Б. Миллер, Ю. М. Шаповалов, Журн. фи химии, 29, 892, 1955.
5. C. T. Burris, K. J. Laidler, Trans. Farad. Soc., 51, 1497, 1955.

ЭНЕРГИИ РАЗРЫВА C — Cl-СВЯЗЕЙ В РАЗЛИЧНЫХ ХЛОРИДАХ

В. И. Веденеев и В. В. Воеводский

Изучая реакции паров натрия с различными хлоридами, Поляни [1] пришел к выводу, что между энергией активации экзотермической реакции типа

$$R + R_iX \rightarrow RX + R_i,$$

где R и R_i — алкильные радикалы, и ее тепловым эффектом существует линейная зависимость

$$\varepsilon_i = A - B\Delta H_i. \qquad (1)$$

Эта формула является приближенным математическим выражением качественного вывода о том, что при реакциях радикала с молекулами одного гомологического ряда кривые потенциальной энергии пересекаются тем ниже, чем больше тепловой эффект реакции. При этом принимается, что ордината точки пересечения соответствует энергии активации.

Основываясь на соотношении (1), Н. Н. Семенов [2] развивает общие представления о связи реакционной способности различных веществ с их строением. Поэтому проверка выполнимости соотношения (1) для различных реакций приобретает особый интерес.

Линейная зависимость (1) была проиллюстрирована различными авторами [3, 4] на примере реакций

$$Cl + RH \rightarrow HCl + R,$$
$$CH_3 + RH \rightarrow CH_4 + R.$$

По поводу работы [4] появилось критическое замечание Стиси [5], ставящее под сомнение полученные в ней результаты, а, следовательно, и выполнимость соотношения (1). Основанием для критики послужило утверждение автора, что использованные в работе энергии диссоциации C — H связей в молекулах парафиновых углеводородов не являются достаточно надежными.

В работе Н. Н. Тихомировой и В. В. Воеводского [4] использовались энергии разрыва связей, полученные Поляни при изучении пиролиза иодидов. В последнее время появились работы [6] как подтверждающие, так и ставящие под сомнение данные Поляни. Однако методики определения энергий диссоциации, примененные в этих работах, вызывают не менее серьезные возражения, чем методика Поляни. Следует отметить, что Поляни проводил опыты в идентичных условиях. Это позволяет думать, что если в самих величинах прочности связей C—J и могут быть ошибки, общая тенденция уменьшения прочности C—J связи в ряду: CH_3; CH_3J; C_2H_5J; н-C_3H_7J; $(CH_3)_3$ CJ, повидимому, правильна.

Когда готовилась работа [4], не было опытных данных ни для значений ε реакции

$$CH_3 + \text{неопентан} \rightarrow CH_4 + R, \qquad (2)$$

ни для энергии диссоциации C—H связи в неопентане. Из предложенного В. В. Воеводским [7] эмпирического уравнения для вычисления энергий диссоциации связей в молекулах насыщенных углеводородов авторы вычислили D (C—H) в неопентане как ≈ 97 *ккал*. Из приведенной в работе [4] прямой авторы вычислили ε для реакции (2) ≈ 10 *ккал*. Обе эти величины были позднее подтверждены экспериментально [5].

В книге Стиси [5] собран обширный материал по энергиям активации реакций атомов и радикалов с различными молекулами. Это позволяет произвести дальнейшую проверку справедливости соотношения (1). Перепишем его в форме

$$\varepsilon_i = \alpha - \beta D_i,$$

где D_i—энергия разрыва молекулы R_iX.

В табл. 1 приведены энергии активации реакций атомов натрия с галоидозамещенными метана*:

$$Na + RBr \rightarrow NaBr + R.$$

Энергии диссоциации C — Br связей в соответствующих галоидозамещенных метана были определены Шварцем [8]. Откладывая ε в функции D, получаем прямую линию в соответствии с (1) (*1*, рис. 1). В четвертом столбце таблицы приведены D (R — Br), полученные из прямой *1*.

Таблица 1

RBr	ε, *ккал*	D, *ккал* опытная	D, *ккал* из прямой
CH_3Br	5,10	67,5	
CH_2Br_2	3,42	62,5	
$CHBr_3$	1,72	55,5	
CH_2ClBr	3,40	61,0	
$CHCl_2Br$	1,54	53,5	
CCl_3Br	0,50	49,0	
$CHClBr_2$	1,80	—	55
$CHFBr_2$	3,20	—	60
$CFBr_3$	2,00	—	56

В табл. 2 приведены энергии активации реакций атомов Br с различными молекулами

$$Br + RH \rightarrow HBr + R.$$

Данные, приведенные в табл. 2, не укладываются в соотношение (1). Однако одну величину, приведенную в таблице, можно исправить. Так, величина D (CCl_3 — H) $\approx$ 89 *ккал* получена из анализа данных по фотобромированию CCl_3H [9]. В этой же работе авторы приводят энергию разрыва C — H связи в молекуле бромоформа $\approx$ 93 *ккал*. Из более поздних данных Шварца [8] следует, что эта величина равна 80,2 *ккал*. Поэтому вполне возможно, что и величина D(CCl_3 — H) также сильно завышена. Используя правило аддитивности для расчета теплот образования молекул $CH_iBr_kCl_j$ и данные Шварца, получаем для D(CCl_3—H) примерно 80 *ккал*.

Таблица 2

RH	ε, *ккал*	D, *ккал*
CH_4	17,8	101
C_2H_6	13,3	97
CH_3Br	15,6	95
$CHCl_3$	10	89
н-C_5H_{12}	12	88

Таблица 3

RH	ε, *ккал*	D, *ккал*
CH_3Br	10,1	95,3*
CH_2Br_2	8,7	87,8*
CH_3Cl	9,4	93,3**
CH_2Cl_2	7,2	84,1**
$CHCl_3$	5,8	80,0**

После исправления D(CCl_3 — H) четыре точки удовлетворительно ложатся на прямую (*2*, рис. 1). Выпадает точка, соответствующая реакции атома Br с этаном. Если исходить из построенной прямой, то ε для этой реакции должна быть примерно $\sim$ 16 *ккал*.

---

* Энергии активации здесь и в дальнейшем взяты из книги Стиси [5]. В тех случаях, когда в книге приводятся эффективные числа столкновений для реакций радикалов с галодозамещенными углеводородами, энергии активации рассчитываются на один атом галоида, причем стерические факторы принимаются одинаковыми и равными единице.

Все приводимые далее расчеты остаются в силе, если при расчете энергий активации принимать стерические факторы меньшими единицы при условии сохранения их постоянства для всего ряда.

В табл. 3 приведены ε и D для реакции

$$CH_3 + RH \rightarrow CH_4 + R.$$

Величины энергий диссоциации, помеченные одной звездочкой, рассчитаны из данных Шварца на основе табличных данных по теплотам образования соответствующих соединений [10], а величины, помеченные двумя звездочками,— из теплот образования, найденных по методу аддитивности. Точки хорошо ложатся на прямую (прямая *3* рис. 1).

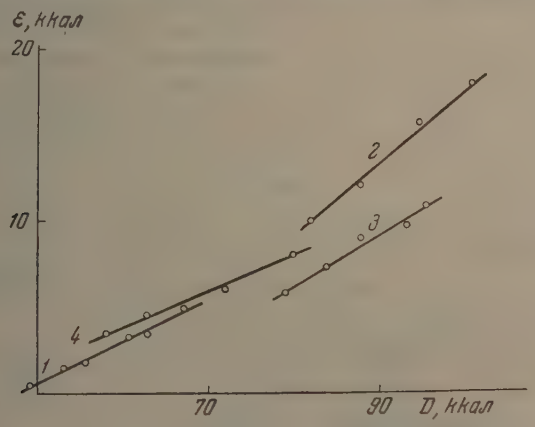


Рис. 1. *1* — $Na + RBr \rightarrow NaBr + R$; *2* — $Br + RH \rightarrow HBr + R$; *3* — $CH_3 + RH \rightarrow CH_4 + R$; *4* — $H + CH_iCl_j \rightarrow HCl + CH_iCl_{j-1}$

Ниже приводятся коэффициенты в выражении (1) для прямых *1*, *2* и *3*

Прямая	*1*	*2*	*3*
A	0,24	0,4	0,3
B	10	12	12

Рассмотренный материал позволяет думать, что соотношение (1) может быть использовано для приближенной оценки энергий диссоциации связей в различных молекулах по известным энергиям активации, и наоборот.

Воспользуемся соотношением (1) для определения энергий разрыва C — Cl связей в различных хлоридах. Во втором столбце табл. 4 приведены энергии активации реакций

$$Na + RCl \rightarrow NaCl + R.$$

Для построения прямой ε — D необходимо знание хотя бы нескольких D (R — Cl). В настоящее время не вызывают сомнений лишь две величины: D (C_2H_5— Cl) ≈ 78 *ккал* и D (CH_3 — Cl) ≈ 81 *ккал*. Шварц приводит энергии диссоциации C — Br связей в различных хлорбромзамещенных метана. Если из известных теплот образования соединений типа CH_iBr_j и CH_iCl_j методом аддитивности найти теплоты образования соединений $CH_iBr_jCl_j$, то можно термохимически рассчитать D (C — Cl) в хлорзамещенных метана. Результаты расчета приведены в третьем столбце табл. 4. Данные, приведенные в этом столбце, использованы для построения исходной прямой, которая приведена на рис. 2. В четвертом столбце табл. 4 даются энергии диссоциации, полученные из этой прямой.

Интересно заметить, что если D (R — Cl), по которым строилась пря мая, отложить в функции ε реакции:

$$H + CH_iCl_j = HCl + CH_iCl_{j-1},$$

точки хорошо ложатся на прямую (*4*, рис. 1).

Некоторые из величин, приведенных в табл. 4, можно сравнить с опыт ными величинами. $\Delta H^0_f[(CH_3)_3C] \sim 6$ *ккал* [6] $\Delta H^0[(CH_3)_3CCl] \sim 42{,}5$ *кка* [11]. Тогда D $[(CH_3)_3C - Cl] \approx 77$ *ккал*; в табл. 4 ≈ 72 *ккал*. Возможно что занижена величина ε. Кроме того несомненно, что рассчитанная нами ве личина D (R — Cl) сильно завышена.

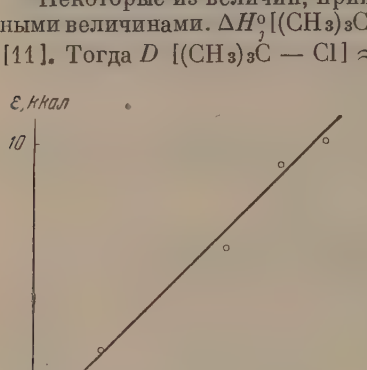


Рис. 2. Прямая ε_i — D, построенная по исходным значениям D (R — Cl).

Недавно [12] методом электронного удара была определена величина D $[CH_3)_2CH - Cl] = 73{,}3$ *ккал*. Термо химический расчет приводит к величи не $D = 75$ *ккал*. В этом случае совпаде ние с величиной, приведенной в табли це, удовлетворительное.

Хаулетт [13], изучавший пироли 1,2-дихлорэтана и показавший, что эт реакция частично идет по цепному ме ханизму, указал, что многочисленны экспериментальные факты могут быт объяснены, если принять для энерги активации первичного акта, т. е. дис социации молекулы дихлорэтана на ра дикал и атом хлора, величину $D = 7$ *ккал*; в табл. 4 $D = 72$.

Разумеется, выполнимость соотношения (1) даже для рассмотренны случаев нельзя считать строго доказанной. В этой работе приведен примеры, когда зависимость (1) выполняется. В условиях отсутстви надежных данных по ε и D накопление таких примеров, каждый из кото

Таблица 4

RCl	ε, ккал	D (R—Cl) исходные	D (R—Cl) из прямой 1	RCl	ε, ккал	D (R—Cl) исходные	D (R—Cl) из прямой 1
CH_3Cl	10,1	81		$CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$	6,5		66
C_2H_5Cl	9,7	78		$C_2H_5 \cdot CHCl \cdot CH_3$	8,4		73
н-C_3H_7Cl	9,2		77	$C_2H_5 \cdot (CH_3)_2 \cdot C \cdot Cl$	7,0		68
н-C_4H_9Cl	8,8		75	$(CH_3)_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot Cl$	8,3		73
CH_2Cl_2	8,2	72		$CH_2Cl \cdot (CH_3)_2 \cdot CH$	8,9		75
$CH_2Cl - CH_2Cl$	8,1		72	$CH_2{=}CH \cdot CH_2Cl$	6,0		63
$CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$	8,3		72,5	*транс*-$CHCl{=}CHCl$	9,4		77
$CH_3 \cdot CHCl_2$	7,9		71,5	*цис*-$CHCl{=}CHCl$	9,0		76
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl_2$	7,0		68	$CH_2{=}CHCl$	10,2		81
$CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$	6,8		67	$C_6H_5 \cdot Cl$	10,1		81
$(CH_3)_2CHCl$	8,9		75	$CH_3 \cdot CO \cdot Cl$	5,1		60
$(CH_3)_3 \cdot CCl$	8,0		72	$CH_2{=}C(Cl){-}CH_3$	9,4		77
$C \cdot Cl_4$	5,1	60					
$CH \cdot Cl_3$	6,3	65					

рых сам по себе не является доказательством справедливости (1), все ж сможет дать правильное представление о степени строгости зависимост Поляни и границах ее применимости.

Следует подчеркнуть, что данные по энергиям активации значительно менее противоречивы, чем данные по энергиям диссоциации. Поэтому соотношение (1) может явиться важным критерием правильности тех или иных значений энергий разрыва связей, приводимых в литературе.

ВЫВОДЫ

1. На нескольких примерах проиллюстрирована выполнимость соотношения Поляни.

2. Соотношение Поляни использовано для определения энергий диссоциации связей в хлоридах.

Московский государственный университет
им. В. М. Ломоносова
Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
31.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. M. G. Evans a. M. Polany, Trans. Farad. Soc., 34, 11, 1938.
2. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1954.
3. J. L. Bolland, Trans. Farad. Soc., 46, 358, 1950.
4. Н. Н. Тихомирова и В. В. Воеводский, ДАН, 79, 993, 1951.
5. E. W. R. Steacie, Atomic and free radical reactions. New York, 1954.
6. См. [5], а также T. L. Cottrell, The Strength of Chemical Bonds, London, 1954.
7. В. В. Воеводский, ДАН, 79, 445, 1951.
8. M. Szwarc, Journ. Chem. Phys., 19, 656, 1951.
9. V. Braunwarth u. H. J. Schumacher, Kolloid.-Zs. 89, 184, 1939.
10. В. В. Коробов и А. В. Фрост, Свободные энергии органических соединений, М., 1949.
11. J. S. Roberts a. H. A. Skinner, Trans. Farad. Soc., 45, 339, 1949.
12. J. B. Farmer a. F. P. Lossing, Can. Journ. Chem., 33, 861, 1955.
13. K. E. Howlett, Trans. Far. Soc., 48, 25, 1952.

ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА АТОМАМИ КИСЛОРОДА, ОБРАЗУЮЩИМИСЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАСПАДЕ ОЗОНА

Н. А. Клейменов, И. Н. Антонова, А. М. Маркевич и А. Б. Налбандян

В реакции окисления углеводородов, в особенности предельных, наиболее трудной стадией является процесс зарождения активных центров. Поэтому при чисто термических условиях ведения реакции требуется применение высоких температур, что, в свою очередь, ведет к интенсивному выгоранию промежуточных продуктов.

Для проведения реакции при возможно низких температурах, когда промежуточные продукты еще сравнительно устойчивы, обычно используют искусственное инициирование. С этой целью применяют различные активные примеси, играющие роль гомогенных катализаторов. Так, например, известны работы с применением окислов азота, хлора, бромистого водорода, озона и др.

Озон как инициатор химической реакции интересен тем, что он позволяет вести реакцию окисления при сравнительно низких температурах 100—150°С.

В немногочисленных работах, имеющихся в литературе по окислению метана и его гомологов в присутствии озона, показано, что при температуре выше 100°С эти углеводороды подвергаются окислению, и в продуктах реакции обнаруживаются альдегиды, спирты, кислоты, следы перекисных соединений, а также продукты более глубокого окисления.

В работе Бройнера и Карцеля [1] и Бройнера, Джабри и Пайярда [2] изучено окисление пропана, бутана, н-гексана и н-гептана в области температур 150—400°С. Авторами найдены в продуктах реакции значительные количества альдегидов, спиртов, кислот и качественно показано наличие перекисных соединений. Одновременно было установлено, что образование альдегидов и спиртов происходит тем легче, чем длиннее углеводородная цепь. К аналогичным результатам пришли Отто [3], Вартенберг, Мухлинский и Ридлер [4], Уиллер и Блэр [5].

Здесь следует, однако, отметить, что в области температур свыше 100°С — область температур, в которой работали указанные выше исследователи, — озон не устойчив, вследствие чего следует ожидать появления атомов кислорода в ходе термического распада озона. Нам казалось, что действие озона на реакции окисления углеводородов, в частности метана, связано именно с взаимодействием атомов кислорода с этими веществами.

Настоящее сообщение посвящено результатам окисления метана в присутствии озона. Это исследование проведено с целью сопоставления температур начала реакции с началом распада озона, с целью прямого, непосредственного доказательства наличия атомов кислорода в реакционной системе, а также с целью выяснения природы начальных главных продуктов реакции.

Исследования проводились на струевой установке при атмосферном давлении. Озон получался при прохождении осушенного концентрированной серной кислотой кислорода через три последовательно соединенных озонатора, на которые подавалось напряжение 11 kV.

В работе применялся аэрационный метан, не содержащий высших углеводородов, который тщательно очищался от углекислого газа в пяти промывалках с концентрированной едкой щелочью и баритовой водой, затем осушался концентрированной серной кислотой и поступал на смешение с озонированным кислородом. Скорость подачи газов измерялась реометрами.

Смесь метана с озонированным кислородом поступала в реакционный сосуд. Последний представлял собой стеклянную трубку внутренним диаметром 31,8 *мм*, дли-

ной 165 *мм*, помещенную в электрическую печь, обеспечивающую постоянство температуры во всем реакционном объеме. Температура печи поддерживалась с точностью ± 0,4°С.

Опыты производились при скорости струи, равной 400 *см*³/*мин* при нормальных условиях (200 *см*³/ *мин* метана и 200 *см*³/*мин* кислорода), в интервале температур от 100 до 400°С. Содержание озона во всех опытах составляло 1,45% (объемных).

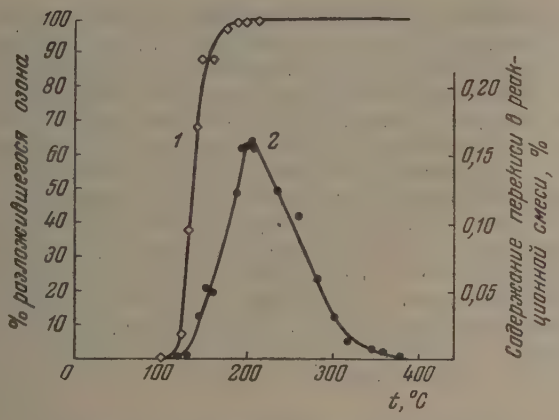
При низких температурах (до 200°С) на выходе из реактора газовая смесь содержала некоторое количество неразложившегося озона. При более высоких температурах озон в продуктах реакции отсутствовал.

Концентрация озона на входе и выходе реактора определялась иодометрическим методом, для чего поток газа пропускался через 5%-ный раствор иодистого калия. Анализ продуктов реакции при низких температурах показал наличие в них больших количеств органических перекисей, доходящих до 0,3% ко всему пропущенному метану, и значительные количества формальдегида.

Содержание перекисей в продуктах реакции определялось также иодометрически. В этом случае газовый поток по выходе из реактора барботировал через дестиллированную воду. При этом кроме продуктов реакции в воде поглощалось некоторое количество озона.

Для раздельного определения озона и органических перекисей было использовано различие в скоростях реакций озона и органических перекисей с иодистым калием в кислой среде. Наши опыты показали, что озон полностью реагирует в течение 1—2 мин., тогда как реакция с органическими перекисями заканчивается через сутки. Специальными опытами было показано отсутствие в продуктах реакции перекиси водорода.

Опытные данные по зависимости процента распавшегося озона (кривая *1*) и количества образовавшейся перекиси (кривая *2*) от температуры представлены на рисунке. Кривая *1* на этом рисунке показывает, что до



1 — зависимость распавшегося озона и *2* — образовавшейся органической перекиси от температуры

100—110°С при данной скорости струи озон практически не распадается. Кривая *2* показывает, что заметная реакция, определяемая обычными аналитическими методами, начинается как раз с той температуры, с которой начинается распад озона. При дальнейшем повышении температуры процент распавшегося озона резко возрастает, и уже при температуре 200°С он практически нацело распадается. Выход перекиси растет также до 200°С и затем начинает плавно спадать с дальнейшим повышением температуры. В продуктах реакции появляются большие количества альдегидов, а также соединений более глубокого окисления. Совпадение температур начала распада озона с началом реакции окисления метана утвердило нас в мысли о том, что реакция окисления предельных углеводородов и, главным образом метана, связана не с прямым воздействием молекулы озона на молекулу метана, как это предполагали и Отто [3],

и Уилер и Блэр [5], а с реакцией продуктов распада молекулы озона, очевидно, атома кислорода с молекулой метана.

Для проверки заключения об образовании атомов кислорода при термическом распаде озона мы использовали широко применяемую в настоящее время методику идентификации атомарного кислорода при помощи окиси азота [6]. Добавляя в реакционную зону окись азота, мы получили характерное желто-зеленое свечение, приписываемое реакции присоединения:

$$NO + O \rightarrow NO_2 + h\nu.$$

Наконец, заключение об образовании атомов кислорода находится в согласии с данными по термическому распаду, изученному А. М. Маркевичем и Н. А. Клейменовым.

Итак, совокупность данных, представленных выше, приводит нас к выводу о том, что атом кислорода есть тот начальный активный центр, который, реагируя с метаном, приводит в конечном счете к образованию основного продукта реакции — органической перекиси. Повидимому, органическую перекись можно получить лишь, принимая следующую последовательность элементарных реакций:

$$\dot{O} + CH_4 \rightarrow \dot{C}H_3 + \dot{O}H; \quad (1)$$

$$\dot{C}H_3 + O_2 \rightarrow CH_3O\dot{O}; \quad (2)$$

$$CH_3O\dot{O} + CH_4 \rightarrow CH_3OOH + \dot{C}H_3; \quad (3)$$

$$\dot{O}H + CH_4 \rightarrow \dot{C}H_3 + H_2O. \quad (4)$$

Именно к такой последовательности реакций (1), (2) и (4) пришли Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян и А. Б. Налбандян [7] при анализе экспериментальных результатов по изучению кинетики высокотемпературного окисления метана, катализированного окислами азота. Эта последовательность элементарных стадий говорит о том, что бирадикал (атом кислорода при реакции с молекулой метана) образует два монорадикала — метильный радикал и гидроксил, которые и осуществляют цепную реакцию.

При низкотемпературном окислении углеводородов, как это показано в работах Н. В. Фок и А. Б. Налбандяна [8] и Грея [9], перекисный радикал RO_2, реагируя с предельными углеводородами, приводит к образованию соответствующих гидроперекисей. Нахождение органической перекиси в качестве одного из главных продуктов реакции в настоящей работе подтверждает правильность схемы реакций (1) — (4).

Представления, изложенные выше, находятся в полном соответствии со взглядами Н. Н. Семенова [10].

ВЫВОДЫ

Изучена реакция окисления метана, катализированная озоном. Показано, что:

1. Первичными продуктами реакции являются органические перекиси.
2. Образование перекиси наблюдается с момента начала термического распада озона. При более низких температурах, где нет еще заметного распада озона, нет и реакции окисления.
3. Наблюдаемая реакция связана с воздействием атомов кислорода, возникающих в ходе термического распада озона.
4. Сделано заключение, что носителями цепного окисления метана являются монорадикалы $\dot{C}H_3$ и $\dot{O}H$, образующиеся в реакции бирадикала — атома кислорода с метаном по схеме

$$\dot{O} + CH_4 \rightarrow \dot{C}H_3 + \dot{O}H.$$

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
31.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Briner et J. Carceller, Helv. Chim. Acta, 18, 973, 1935.
2. E. Briner, C. E. Dlabri et H. Paillard, Helv. Chim. Acta, 21, 95, 1938.
3. M. M. Otto, Ann. chim. phys., 13, 109, 1898.
4. H. Wartenberg, A. Muchlinski u. G. Riedler, Zs. angew. Chem., 37, 457, 1924.
5. T. S, Wheeler a. E. W. Blair., Journ. Soc. Chem. Ind., 41, 331, 1922.
6. А. Гейдон, Спектроскопия и теория горения, ИИЛ, Москва, 1950, стр. 139.
7. Л. В. Кармилова, М. С. Ениколопян и А. Б. Налбандян, Журн. физ. химии, 30, 798, 1956.
8. Н. В. Фок и А. Б. Налбандян, Сб.: «Вопросы химической кинетики катализа и реакционной способности», Изд-во АН СССР, Москва 1955, стр. 219.
9. J. A. Gray, Journ. Chem. Soc., 3150, 1925.
10. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М. 1954, стр. 133.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА, КАТАЛИЗИРОВАННОГО ОКИСЬЮ АЗОТА

Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян и А. Б. Налбандян

Реакция окисления метана может считаться модельным примером широкого класса сложных цепных процессов окисления предельных углеводородов и имеет большое практическое значение. Этими обстоятельствами обусловлен огромный интерес современной химической кинетики к проблеме окисления метана.

В ранних работах Бона [1] и Гиншельвуда [2] установлен автокаталитический характер реакции и идентифицированы основные продукты окисления метана при высоких температурах (400—550°C) — формальдегид, окислы углерода (CO, CO_2), вода и, в очень малых концентрациях, муравьиная кислота. Метиловый спирт был найден в продуктах окисления метана лишь при высоких давлениях и малом содержании кислорода в смеси [3, 4]. Опытами А. Б. Налбандяна и Н. В. Фок [5] по фотохимическому окислению метана было установлено преимущественное образование гидроперекиси метила при низких температурах и формальдегида — при высоких. Изменение состава продуктов с температурой объясняется конкуренцией двух реакций перекисного радикала: бимолекулярного взаимодействия с метаном, приводящего к образованию гидроперекиси метила $CH_3O\dot{O} + CH_4 \rightarrow CH_3OOH + \dot{C}H_3$, и мономолекулярного распада предварительно изомеризовавшегося перекисного радикала $CH_3O\dot{O} \rightarrow CH_2O + \dot{O}H$. На основании анализа кинетики накопления CH_2O и CO при различных температурах А. Б. Налбандян [6] пришел к выводу о стадийности процесса окисления метана $CH_4 \xrightarrow{+O_2} CH_2O \xrightarrow{+O_2} CO$.

В работе А. Б. Налбандяна и М. Б. Неймана с сотрудниками [7] по исследованию термического высокотемпературного окисления метана с применением кинетического метода меченых атомов было подтверждено реальное существование указанной последовательности стадий окисления. Соотношением скоростей этих стадий и зависимостью их от различных факторов определяются оптимальные выходы таких ценных промежуточных продуктов окисления метана, какими являются формальдегид и метиловый спирт. Подробное изучение кинетики и химизма этих стадий представляет, естественно, большой теоретический и практический интерес.

Общеизвестна сильная зависимость скорости окисления метана от добавок посторонних примесей и продуктов реакции. Ускоряющее действие окислов азота (NO, NO_2) изучалось Боном [1] и особенно подробно Норришем [8]. Эти авторы установили, что добавки NO и NO_2 уничтожают период индукции и меняют характер кинетических кривых окисления метана за счет создания большого числа активных центров в начальный момент реакции.

Кинетические особенности окисления метана, как и других углеводородов, в частности затянутое во времени самоускорение реакции, нашли свое объяснение в теории цепных реакций, протекающих с вырожденными разветвлениями, предложенной Н. Н. Семеновым [9, 10]. Кинетические закономерности, вытекающие из этих представлений, были подробно рассмотрены Н. С. Ениколопяном [11].

Согласно этой теории разветвление цепей при окислении углеводородов осуществляется посредством редких реакций стабильного промежуточного продукта, в которых рождаются радикалы, дающие начало новым цепям. В настоящее время эти представления являются общепризнанными, и существует множество цепных схем [12—14] окисления метана, хотя природа промежуточного продукта, ответственного за вырожденное разветвление, и элементарный механизм разветвляющего процесса однозначно не установлены.

Многочисленные кинетические данные [13, 15] (сильное ускоряющее действие формальдегида, экспериментально установленный параллелизм между накоплением CH_2O и скоростью окисления метана) свидетельствуют об особой роли формальдегида как промежуточного продукта, образование которого в начальной стадии (периоде индукции) обуславливает ускорение всего процесса.

На основании этих косвенных данных большинство авторов считает, что врожденное разветвление цепей окисления метана при высоких температурах обуславливается формальдегидом. Однако обстоятельного анализа кинетики и идентификации всех продуктов реакций, протекающих в периоде индукции, не проводилось.

В настоящей работе излагаются результаты макрокинетического исследования начальной стадии окисления метана ($CH_4 \xrightarrow{+O_2} CH_2O$), главным продуктом которой является формальдегид. Для осуществления начальной стадии реакции, т. е. для проведения опытов при малых глубинах превращения исходного метана, была использована струевая методика и гомогенное инициирование процесса небольшими добавками (0,1%) окиси азота NO при высоких температурах (600—700°C).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились в струевой установке обычного типа, принципиальная схема которой представлена на рис. 1. Реакционным сосудом служила кварцевая трубка с внутренним диаметром $d = 12$ *мм*, заполненная осколками кварца среднего размера 2—3 *мм*. Опыты проводились

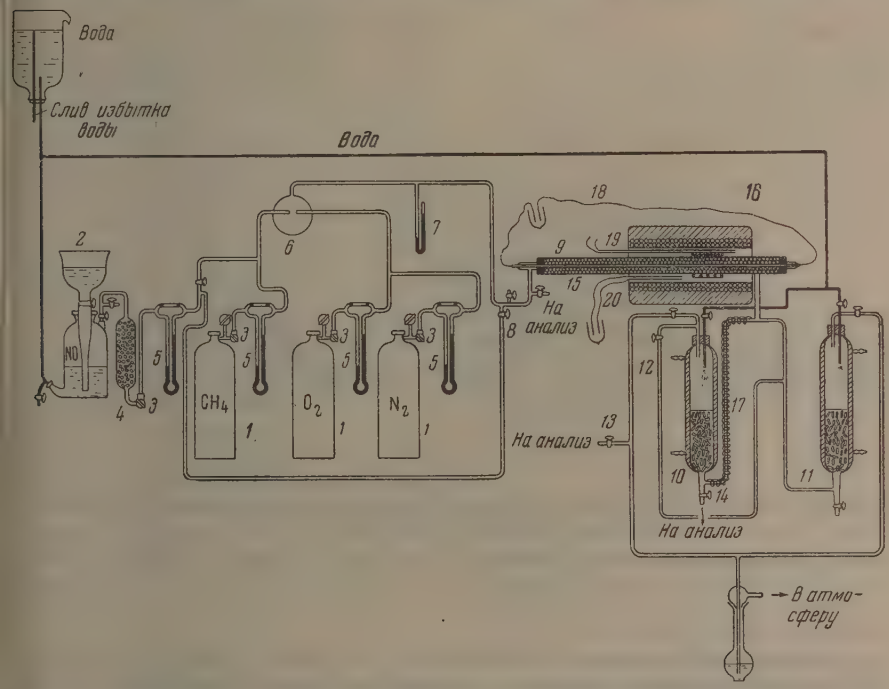


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. *1* — баллоны сжатых газов (CH_4, O_2, N_2); *2* — газометр с окисью азота (NO); *3* — металлические вентили; *4* — осушитель с хлористым кальцием; *5* — реометры, *6* — смеситель; *7* — открытый ртутный манометр; *8* — кран для подачи NO мимо смесителя; *9* — кварцевый реактор с насадкой; *10* — контрольный скруббер; *11* — скруббер, *12* — компенсатор давления; *13* — отбор пробы отходящих газов на анализ; *14* — место отбора пробы жидкости для анализа; *15* — отбор пробы исходной смеси на анализ; *16* — электроподогрев для выравнивания зоны постоянной температуры; *17* — электрообогрев для предотвращения полимеризации CH_2O; *18* — внутренняя скользящая термопара Pt — PtRh; *19* — термометр сопротивления, *20* — термопара в печи

в изотермических условиях при любых скоростях подачи реагирующей смеси в систему. Постоянство длины реакционной зоны (изотермической части кривой распределения температуры) поддерживалось благодаря специальной методике нагрева реагирующих газов [16]. Температура внутри реакционого сосуда, в любой точке по длине его, измерялась скользящей внутри кварцевого капилляра термопарой платина-платинародий.

Время контакта реагирующей смеси вычислялось по формуле

$$\tau = \frac{\alpha S (l_2 - l_1) T_0}{wT},$$

где S — площадь поперечного сечения реакционного сосуда ($см^2$); α — коэффициент заполнения ($\alpha = 0{,}5$); T_0 — комнатная температура °K; T — температура реакции °K; w — объемная скорость подачи реагирующей смеси в систему, измеренная при T_0 ($см^3/мин$); $l_2 - l_1$ — длина зоны постоянной температуры (сантиметры).

При вычислении времени контакта изменением объема реагирующей смеси можно было пренебречь. Давление реагирующей смеси поддерживалось близким к атмосферному. Конденсируемые и газовые продукты

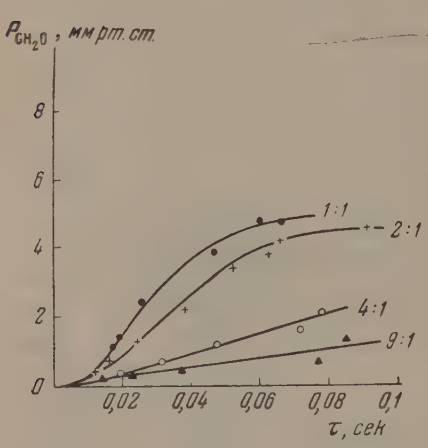


Рис. 2

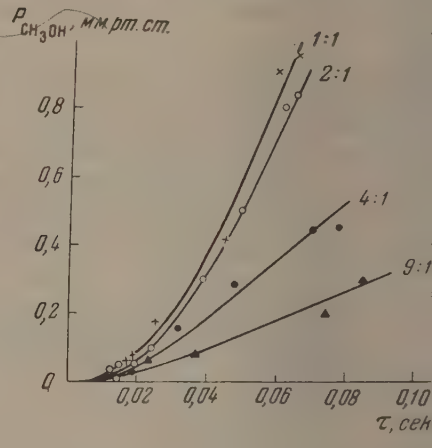


Рис. 3

Рис. 2. Кинетические кривые образования формальдегида в смесях различного состава при 650 ± 2°C, [NO] = 0,1%

Рис. 3. Кинетические кривые образования метилового спирта в смесях различного состава при 650 ± 2° C [NO] = 0,1%

реакции анализировались химическими методами. Формальдегид определялся титрованием гидроксиламиновым методом, метиловый спирт — окислением хромовой смесью (по А. И. Гуляевой [17]). Неконденсируемые продукты (CO, CO_2, O_2) анализировались поглощением различными растворами в аппарате типа ОРС. Для анализа содержания окиси азота в смеси использовалась методика, применяемая в азотной промышленности для определения содержания NO в нитрозных газах [18].

В трех сериях опытов, выполненных при временах контакта от 0,02 до 0,12 сек., отвечающих периоду индукции реакции, исследовалась зависимость кинетики накопления формальдегида от температуры, состава смеси и концентрации гомогенного катализатора. Поскольку наряду с формальдегидом в начальной стадии окисления метана образуется небольшое количество метилового спирта (10—20% от формальдегида), для кинетики накопления его были получены аналогичные зависимости (от состава и температуры). Все опыты проводились со смесями, разбавленными вдвое азотом, соотношение между горючим и кислородом в которых варьировалось от 1 до 9. Зависимость кинетики образования формальдегида и метилового спирта от содержания метана и кислорода изучалась

в смесях следующего состава:

$CH_4 : O_2 : N_2 = 1 : 1 : 2$ (25% CH_4, 25% O_2 и 50% N_2).
$CH_4 : O_2 : N_2 = 2 : 1 : 3$ (33,3% CH_4, 16,7% O_2 и 50% N_2).
$CH_4 : O_2 : N_2 = 4 : 1 : 5$ (40% CH_4, 10% O_2 и 50% N_2).
$CH_4 : O_2 : N_2 = 9 : 1 : 10$ (45% CH_4, 5% O_2 и 50% N_2).

Содержание гомогенного катализатора NO в этих смесях составляло 0,1% объемных. Опыты велись при постоянной температуре 650 ± 2°С. На рис. 2 представлены кинетические кривые накопления формальдегида, а на рис. 3 — метилового спирта при различных составах смеси. По оси абсцисс отложено время контакта в секундах, а по оси ординат концентрация соответствующего промежуточного продукта в миллиметрах ртутного столба при комнатной температуре. Цифрами у кривых обозначены соотношения между метаном и кислородом в смеси. Масштаб концентраций (ось ординат) увеличен для случая метилового спирта в пять раз по сравнению с масштабом для формальдегида.

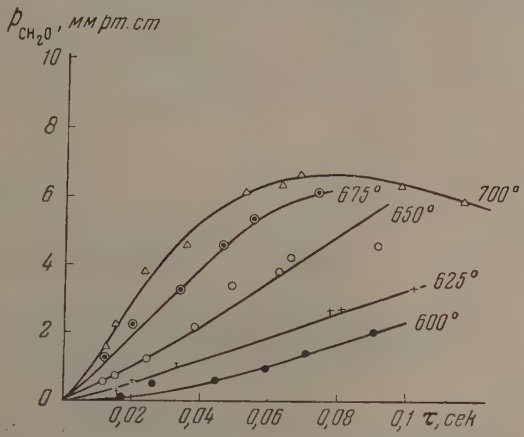


Рис. 4. Кинетика образования формальдегида при различных температурах. Состав смеси: CH_4 — 33,3%, O_2 — 16,7%, N_2 — 50%, NO — 0,1%

При рассмотрении кривых легко видеть, что метиловый спирт образуется при медленном катализируемом NO окислении метана в концентрациях, в 5—10 раз меньших, чем формальдегид при любых содержаниях метана в смеси.

Из многочисленных наблюдений предыдущих исследователей и наших опытов [16] следовало, что глубина и скорость окисления метана резко зависят от температуры реакции. Для того чтобы иметь возможность от качественного установления закономерности действия температуры на образование формальдегида перейти к количественной характеристике его и для оценки энергии активации, была проведена серия кинетических опытов при пяти различных температурах. Опыты велись со смесью постоянного состава ($CH_4:O_2:N_2 = 2:1:3$) при концентрации окиси азота 0,1%. Температура варьировалась от 600 до 700° С через каждые 25° На рис. 4 и 5 представлена температурная зависимость кинетики накопления формальдегида и метилового спирта в обычных координатах (концентрация — время). Цифры у кривых отвечают температуре опыта. При температуре 700°С наблюдается насыщение кривых, достижение предель-

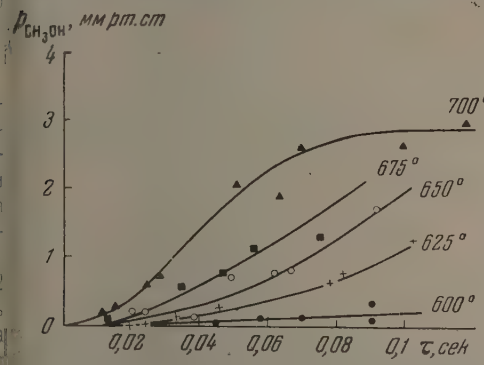


Рис. 5. Кинетика образования метилового спирта при различных температурах. Состав смеси: CH_4 — 33,3%, O_2 — 16,7%, N_2 — 50%, NO — 0,1%

ных концентраций промежуточных продуктов при временах контакта 0,08 — 0,1 сек. Одновременно в продуктах реакции наблюдается окись углерода, количества которой превышают оптимальные концентрации формальдегида в 3—4 раза. Соотношение между метиловым спиртом и формальдегидом, как это следует из приведенных кривых, растет с уве-

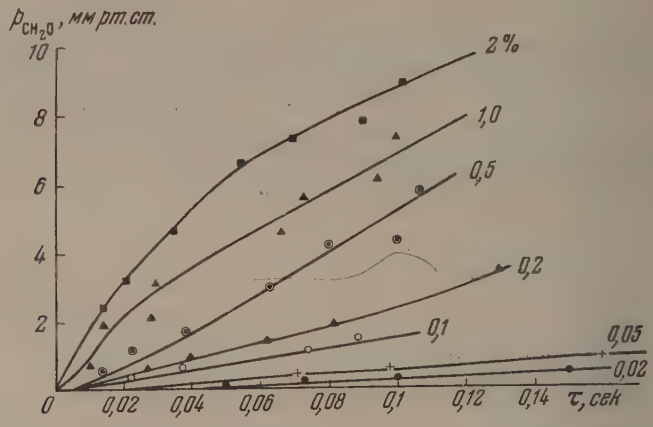


Рис. 6. Влияние концентрации гомогенного катализатора в смеси на кинетику образования формальдегида при 650 ±2°С, CH_4: $O_2 \cdot N_2$=9 : 1 : 10

личением температуры, однако даже в оптимальных условиях (при T = 700°С и τ = 0,11 — 0,12 сек.) количество метилового спирта оказывается вдвое меньше количества формальдегида.

С целью выяснения влияния гомогенного катализатора на кинетику окисления метана в начальной его стадии и установления вероятного механизма каталитического действия окиси азота была изучена зависимость кинетики образования формальдегида от содержания гомогенного катализатора NO в реагирующей смеси. Для того чтобы иметь возможность широко варьировать концентрацию катализатора, не выходя за пределы начальной стадии окисления, опыты проводились с богатой метаном смесью (CH_4:O_2 = 9 : 1).

Рис. 7. Зависимость выхода формальдегида от концентрации NO в реагирующей смеси при 650 ± 2° С, τ = 0,1 сек., CH_4 : O_2 : N_2 = = 9 : 1 : 10

Из данных по влиянию состава смеси на кинетику образования промежуточных продуктов следовало, что в обычных условиях эта смесь мало реакционноспособна, и инициирование реакции в ней затруднено. Опыты велись при постоянной температуре 650 ± 2°С. Концентрация гомогенного катализатора в исходной смеси, вводимого в систему в виде окиси азота, изменялась от 0,02 до 2%, т. е. в 100 раз. На рис. 6 в обычных координатах представлены кинетические кривые накопления формальдегида при различном содержании гомогенного катализатора в смеси. Цифры

у кривых отвечают концентрации NO в исходной смеси. На рис. 7 изображена зависимость выхода формальдегида от исходной концентрации NO при постоянном времени контакта $\tau = 0{,}1$сек., свидетельствующая о существовании эффективной концентрации гомогенного катализатора.

Поскольку количества метилового спирта, образующиеся в этих условиях, очень малы, влияние катализатора на кинетику его накопления не исследовалось.

ОБРАБОТКА И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При обработке кинетических кривых, характеризующих начальную стадию окисления метана, полученных при изменении параметров системы (соотношения между компонентами реагирующей смеси, температуры и концентрации гомогенного катализатора), выяснилось, что кинетика накопления формальдегида хорошо описывается уравнениями

$$p_{CH_2O} = \frac{a_0}{\varphi}(e^{\varphi t} - 1), \tag{1}$$

и метилового спирта

$$p_{CH_3OH} = \frac{a_0'}{\varphi}(e^{\varphi t} - \varphi t - 1), \tag{2}$$

предложенными Н. Н. Семеновым для самоускоряющихся процессов. Здесь $\frac{a_0}{\varphi} = A$ — величина, зависящая от концентрации начальных активных центров n_0, а φ — постоянная, зависящая от температуры, состава смеси и давления ее. Постоянная φ характеризует разветвляемость цепей. Наблюдаемая на опыте линейность начальных участков кинетических кривых, особенно при низких температурах и большом содержании горючего и гомогенного катализатора, специфична для гомогенного катализа реакций окисления, идущих с самого начала при большом, задаваемом начальной концентрацией катализатора, количестве активных центров [9].

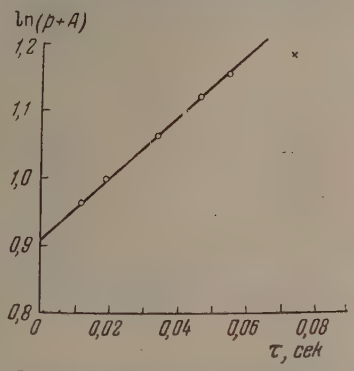


Рис. 8. Полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой накопления формальдегида при 675° С

Значения параметров A и φ могли быть найдены из экспериментальных данных любой серии графическим решением уравнений (1) и (2). Установление зависимости этих параметров от условий опыта представляло интерес с точки зрения выяснения возможного механизма процесса. На рис. 8 и 9 приведены для примера полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых образования формальдегида при температурах 675 и 700°С соответственно, в координатах $\tau - \ln(p + A)$. Отмеченные крестиками точки при больших временах контакта соответствуют насыщению кинетических кривых формальдегида, установлению стационарной концентрации его. Отклонение от закона $p = A\ (e^{\varphi t} - 1)$ представляется поэтому вполне естественным. Аналогичные кривые в координатах $\ln(e^{\varphi t} - \varphi t - 1) - \ln p$ были получены и для метилового спирта. Из наклона логарифмических анаморфоз определялись значения параметра φ, а из отрезка, отсекаемого на оси ординат,— постоянной $A = a_0/\varphi$, для любых условий опыта.

Была установлена линейная зависимость параметра φ от концентрации кислорода в смеси для обоих промежуточных продуктов (CH_2O и

CH_3OH). Соответствующие прямые представлены на рис. 10 и 11. Это факт согласуется с наблюдениями [16] относительно затрудненности реакции в смесях, имеющих недостаток кислорода, инертность их. Увеличение скорости и степени превращения метана в формальдегид и метиловый спирт в бедных смесях связано, повидимому, с усилением в этом случае разветвляемости цепей. Из этих данных следует вывод о непосредственном или косвенном участии кислорода в процессе разветвления цепей окисления метана. Найденная зависимость, повидимому, специфична для катализируемой окислами азота реакции, поскольку при чисто термическом окислении метана наблюдается очень слабая зависимость скорости процесса и разветвляемости цепей от концентрации кислорода [2,9].

Рис. 9. Полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой накопления формальдегида при 700° С

Температурная зависимость A и φ для формальдегида представлена на рис. 12. Из рисунка следует, что температурный ход параметров φ и A противоположен. Вычисленные из наклона соответствующих прямых энергии активации имеют следующие значения: $E_\varphi = 72 \pm 3$ *ккал*, $E_A = -45 \pm 3$ *ккал*

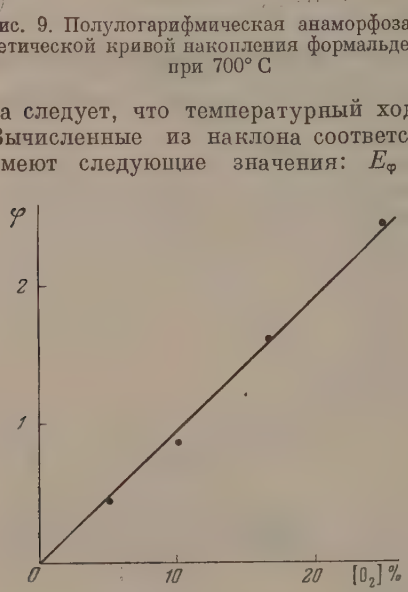


Рис. 10. Зависимость параметра φ в уравнении $p_{CH_2O} = A(e^{\varphi t} - 1)$ от концентрации кислорода в смеси

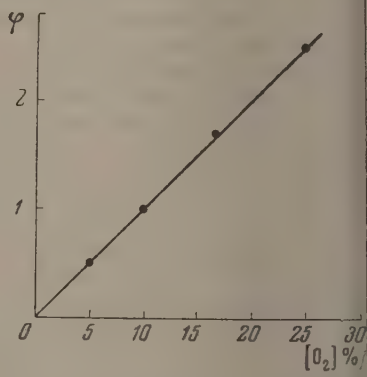


Рис. 11. Зависимость параметра автокаталитического уравнения $p_{CH_3OH} = B(e^{\varphi t} - \varphi t - 1)$ от концентрации кислорода в смеси

и противоположные знаки. Поскольку $a_0 = A\varphi$, из этих данных была оценена энергия активации чистого зарождения:

$$E_{a_0} = E_\varphi + E_A \approx 28 \pm 3 \text{ ккал}.$$

Полученная для энергии активации зарождения величина 28 *ккал* оказалась неожиданно малой, особенно если учесть эндотермичность за

ождения в трактовке Норриша [8] ($Q = -47$ *ккал*). Резкое снижение нергии активации зарождения свидетельствует о возможном участии оверхности в этом процессе.

Аналогичная температурная зависимость наблюдается для параметов φ и A и в случае метилового спирта, однако, ввиду большой поешности в определении φ и A для этого продукта, мы не делали из данных для CH_3OH количественных выводов.

Зависимость параметров φ и a_0 от концентрации окиси азота в смеси меет ярко выраженный линейный характер, как это следует из рис. 13.

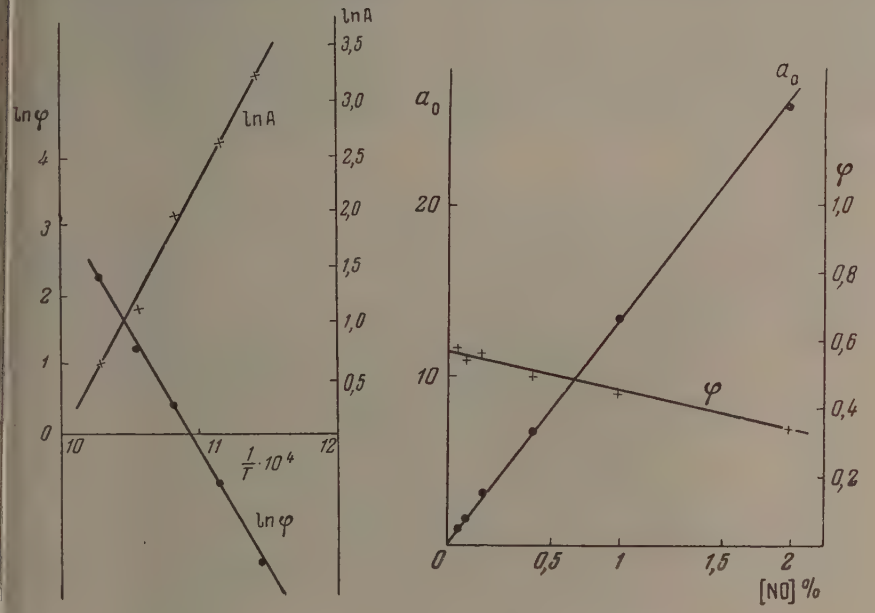


Рис. 12 Рис. 13

Рис. 12. Температурная зависимость параметров φ и A для случая формальдегида (графики для вычисления энергий активации E_φ и E_A)

Рис. 13. Зависимость a_0 и φ от концентрации гомогенного катализатора для случая CH_2O

Резкая зависимость a_0 от концентрации катализатора совершенно естественна. Она свидетельствует об увеличении скорости зарождения цепей с ростом числа начальных активных центров. Линейный характер этой зависимости свидетельствует о том, что скорость зарождения активных центров имеет первый порядок по окиси азота.

Обнаруженное нами падение φ с ростом содержания окиси азота свидетельствует о том, что имеет место, повидимому, взаимодействие NO с активными центрами, ведущими цепь.

Несмотря на большие усилия многих исследователей в решении проблемы окисления метана, механизм этой реакции до сих пор нельзя считать однозначно установленным. Вскрытие истинного механизма процесса, его химическая конкретизация сильно затруднены влиянием стенки на отдельные стадии превращения и сложностью идентификации природы и строения активных центров, радикалов и атомов, принимающих участие в элементарных актах, в силу их крайней лабильности. Вследствие этого среди множества допустимых элементарных реакций трудно экспериментальным путем выбрать ту, которая в действительности осуществляется.

В силу указанных трудностей все известные в литературе цепные схемы носят в значительной степени предположительный характер и имеют много общего в конкретной трактовке отдельных элементарных актов цепи. Подобные схемы могут, однако, иметь некоторую ценность в качестве приближения к истинной картине.

На основе проведенного в данной работе экспериментального исследования начальной стадии катализированного окисью азота окисления метана и анализа работ других авторов мы попытались сформулировать предположительный механизм этого процесса. Предлагаемый механизм, естественно, имеет много общего с обсуждавшимися в литературе схемами Н. Н. Семенова [12], Льюиса и Эльбе [14], Норриша [13], отличаясь, однако, от каждой из них, особенно в трактовке разветвляющего акта. Для последнего, в соответствии с теорией вырожденного разветвления Семенова, был принят молекулярный механизм.

Предлагаемый механизм реакции может быть представлен следующей схемой:

$$\left.\begin{aligned} NO + O_2 &\xrightarrow{k_0} NO_2 + \dot{O} \\ \dot{O} + CH_4 &\xrightarrow{k_0'} \dot{C}H_3 + \dot{O}H \end{aligned}\right\} \text{зарождение цепей} \quad \begin{matrix}(0)\\(0')\end{matrix}$$

$$\left.\begin{aligned} \dot{C}H_3 + O_2 &\xrightarrow{k_1} CH_3O\dot{O} \\ CH_3O\dot{O} &\xrightarrow{k_2} CH_2O + \dot{O}H \\ CH_3O\dot{O} + CH_4 &\xrightarrow{k_3} CH_3OH + CH_3\dot{O} \\ \dot{O}H + CH_4 &\xrightarrow{k_4} H_2O + \dot{C}H_3 \end{aligned}\right\} \text{продолжение цепей} \quad \begin{matrix}(1)\\(2)\\(3)\\(4)\end{matrix}$$

$$\dot{O}H + CH_2O \xrightarrow{k_5} H_2O + H\dot{C}O. \quad (5)$$

$$\left.\begin{aligned} CH_2O + O_2 &\xrightarrow{k_6} CO + 2\dot{O}H \\ &\xrightarrow{k_6'} H\dot{C}O + H\dot{O}_2 \end{aligned}\right\} \text{вырожденное разветвление} \quad \begin{matrix}(6)\\(6')\end{matrix}$$

$$H\dot{C}O + O_2 \xrightarrow{k_7} CO + H\dot{O}_2. \quad (7)$$

$$\xrightarrow{k_7'} CO_2 + \dot{O}H. \quad (7')$$

$$H\dot{O}_2 + CH_2O \xrightarrow{k_8} CO + H_2O + \dot{O}H. \quad (8)$$

$$CH_3\dot{O} + CH_4 \xrightarrow{k_9} CH_3OH + \dot{C}H_3. \quad (9)$$

$$\left.\begin{aligned} CH_3O\dot{O} &\xrightarrow[\text{стенка}]{k_{10}} \text{гибель} \\ H\dot{O}_2 &\xrightarrow[\text{стенка}]{k_{11}} \text{гибель} \\ CH_3O\dot{O} + NO &\xrightarrow[\text{стенка}]{k_{12}} [CH_3NO_3]_{\text{гет}} \end{aligned}\right\} \text{обрыв цепей} \quad \begin{matrix}(10)\\(11)\\(12)\end{matrix}$$

Согласно этой схеме зарождение цепей окисления метана происходит с участием окислов азота [реакции (0) и (0′)]. В соответствии с найденной из кинетических данных линейной зависимостью a_0 от концентрации O_2 зарождение цепей происходит с участием кислорода.

Экспериментально найденная малая величина энергии активации ($E_{a0} \approx 28$ *ккал*) делает весьма вероятной гетерогенность зарождения, что согласуется с соображениями некоторых авторов [14, 19]. Возможно, что процессы (0) и (0′) происходят в один акт на поверхности $NO + CH_4 + O_2 \rightarrow NO_2 + \dot{C}H_3 + \dot{O}H$.

Ввиду отсутствия прямых экспериментальных доказательств гетерогенности зарождения нет оснований предпочесть эту точку зрения представлениям о гомогенном характере этого процесса. Первичное образование бирадикала $\dot{O}$ могло бы привести к конкуренции би- и монорадикального механизма развития цепи.

В ранних работах Норриша обсуждались цепные схемы окисления метана с участием бирадикалов $\dot{O}$ и $\dot{C}H_2$ в развитии цепей. Невозможность развития цепей окисления углеводородов через бирадикалы и обязательное вырождение бирадикальной цепи в монорадикальную теоретически были убедительно показаны Н. Н. Семеновым [10]. Этот теоретический вывод согласуется с экспериментально установленным фактом образования гидроперекиси метила при низкотемпературном окислении метана, инициированном атомами кислорода, возникающими при распаде озона [20]. Трудно себе представить образование перекиси без реакции $\dot{O} + CH_4 \rightarrow \dot{C}H_3 + \dot{O}H$.

В случае катализа окисления метана окисью азота образовавшийся первичный бирадикал $\dot{O}$ при взаимодействии с молекулой горючего (0′) дает два монорадикала $\dot{C}H_3$ и $\dot{O}H$. Углеводородный радикал $\dot{C}H_3$, взаимодействуя с молекулярным кислородом в реакции (1), дает перекисный радикал, дальнейшие превращения которого могут происходить двумя конкурирующими путями (2) и (3). При этом образуются стабильные промежуточные продукты — формальдегид и метиловый спирт — и регенерируются гидро- и алкоксильный радикалы.

Если бы процессы (2) и (3) были равновероятны, то количества формальдегида и спирта в продуктах реакции должны были бы оказаться примерно равными $\left(\frac{[CH_3OH]}{[CH_2O]} \approx 1\right)$. Опыт, однако, дает $\frac{[CH_3OH]}{[CH_2O]} = 0{,}1 - 0{,}3$, т. е. преимущественное образование формальдегида. Повидимому, при высоких температурах наиболее вероятным и легко идущим процессом оказывается мономолекулярный распад перекисного радикала на CH_2O и $\dot{O}H$ (2), вследствие неустойчивости его.

Метоксильный радикал $CH_3\dot{O}$, взаимодействуя с молекулой исходного углеводорода (9), дает CH_3OH и регенерирует радикал $\dot{C}H_3$, продолжающий цепь окисления метана [6]. Экспериментально найденные соотношения между формальдегидом и метиловым спиртом свидетельствуют об образовании спирта в редких актах, по цепному пути, лежащему в стороне от основного направления окисления метана. Процесс, подобный принятому нами для образования CH_3OH (3), постулирован Иостом [21] для объяснения образования спиртов при окислении высших углеводородов и В. В. Воеводским [22].

Образовавшийся в процессе (2) гидроксил вступает в реакцию либо с метаном (4), либо с формальдегидом (5). Радикал $\dot{C}HO$, возникающий в процессе (5), дает начало цепному окислению формальдегида, образуя по реакции (7) радикалы, переводящие формальдегид в конечные продукты [реакции (8)]. При этом снова регенерируется гидроксил и цепи окисления метана продолжаются.

Образовавшийся при окислении метана в качестве первичного стабильного промежуточного продукта формальдегид, вступая в реакцию с молекулярным кислородом, осуществляет процесс вырожденного разветвления (6) цепи окисления метана, генерируя радикалы, продолжающие затем цепь. К сожалению, на основании макрокинетических данных нельзя решить, образуются ли в результате вырожденного разветвления два гидроксильных радикала [путь (6)] или радикалы $H\dot{C}O$ и $H\dot{O}_2$ [путь (6′)], как это полагает Норриш.

Участие кислорода в разветвляющем процессе следовало из эксперимен-

тально установленной нами линейной зависимости параметра φ от концентрации кислорода в смеси. Во введении уже отмечалась обнаруженная многими авторами особая роль формальдегида при окислении метана, проявляющаяся в сильном действии его на период индукции, и совпадение рассчитанных концентраций разветвляющего продукта неизвестной природы с экспериментально наблюдаемыми концентрациями формальдегида. Нам удалось, как нам представляется, получить дополнительное кинетическое доказательство участия формальдегида в вырожденном разветвлении [16].

Однако возникший в результате вырожденного разветвления гидроксил не только продолжает цепь окисления метана, но и дает начало цепям окисления формальдегида. Иначе говоря, наблюдается явление порождения образовавшимся промежуточным продуктом условий собственной гибели, что, в конечном итоге, приводит к установлению стационарной концентрации. Чем быстрее формальдегид образуется при окислении углеводорода, тем с большей скоростью идет процесс разветвления цепи, но тем раньше достигается и предельная концентрация промежуточного продукта в реакции.

Экспериментально наблюдаемое насыщение, постоянство концентраций формальдегида в интервале $\tau = 0{,}1 - 0{,}3$ сек., обусловлено равенством скоростей процессов расходования и образования формальдегида.

Предлагаемый механизм не учитывает расходования второго, побочного, промежуточного продукта — метилового спирта — во избежание усложнения схемы. В действительности имеет место дальнейшее окисление CH_3OH, однако ввиду малости концентрации метанола, пренебрежение процессами дальнейших его превращений представляется вполне правомочным.

Процессы (10) и (11) гетерогенной рекомбинации перекисных радикалов $CH_3\dot{O}O$ и $H\dot{O}_2$ обусловливают обрыв реакционных цепей. Процесс (12) следует принимать во внимание лишь при больших концентрациях гомогенного катализатора в смеси.

Предложенный механизм качественно объясняет экспериментально установленные особенности катализируемого окисью азота окисления метана. Пользуясь условием квазистационарности Боденштейна — Семенова для всех активных центров, кроме разветвляющего продукта, формальдегида, легко получить закон накопления формальдегида и метилового спирта во времени, зависимость a_0 от концентрации гомогенного катализатора и кислорода в смеси, зависимость параметра φ от концентрации кислорода и NO и другие закономерности.

Рассматривая только начальную стадию реакции, т. е. не учитывая расход формальдегида, для кинетики его накопления, получаем закон

$$F = \frac{a}{b}(e^{bt} - 1), \tag{13}$$

совершенно совпадающий с установленным экспериментально. Кинетика накопления метилового спирта в начальной стадии описывается уравнением

$$M = B\,(e^{bt} - bt - 1), \tag{14}$$

полученным в предположении, что a_0 мало.

Параметры a, b и B этих уравнений зависят от условий опыта и могут быть определены через константы соответствующих элементарных процессов и концентрации исходных компонент:

$$\begin{gathered} a = a_0 = \frac{2k_0k_2\,[O_2]\,[NO]}{k_{10} + k_{12}\,[NO]}; \\ b = \varphi = \frac{2k_2k_6\,[O_2]}{k_{10} + k_{12}\,[NO]}; \\ B = 2\,\frac{k_0k_3}{k_2k_6}\,[NO][CH_4]. \end{gathered} \tag{15}$$

Из уравнений (15) можно видеть, что найденная из механизма зависимость $\varphi = b$ от условий опыта совпадает с экспериментально установленным участием кислорода в разветвлении цепей и падением φ с ростом концентрации NO. Предэкспоненциальный множитель в уравнении (13) для формальдегида) $\frac{a}{b} = \frac{a_0}{\varphi} = \frac{k_0}{k_6}[NO]$ зависит от соотношения констант скорости процессов зарождения и разветвления цепей и от концентрации гомогенного катализатора. Предэкспоненциальный множитель уравнения (14) (для метилового спирта), $B = \frac{2k_0k_3}{k_2k_6}[NO][CH_4]$, в отличие от $\frac{a_0}{\varphi}$ для формальдегида, зависит от концентрации метана в смеси.

Из условий стационарности для случая полной реакции (с учетом расхода CH_2O) можно получить выражение для максимальной (стационарной) концентрации формальдегида:

$$F_{\text{макс}} = +\sqrt{\frac{b^2}{4} + a} + \frac{b}{2}. \qquad (16)$$

Коэффициенты a и b имеют следующие значения:

$$a = \frac{k_0k_2k_3[NO][CH_4]}{2k_5k_6(k_2 - k_4[CH_4])}; \quad b = \frac{2k_2 - k_{10}}{k_2 - k_{10}}\left(\frac{k_4}{8k_5}[CH_4] - \frac{k_0}{4k_6}[NO]\right).$$

Однако абсолютная величина максимума формальдегида не может быть определена ввиду того, что константы элементарных реакций, входящие в уравнение (16), в большинстве своем неизвестны. К сожалению, единственным критерием правильности предложенной схемы является совпадение получаемых из нее закономерностей с наблюдаемыми экспериментально. Дальнейшая работа должна быть направлена на идентификацию активных частиц непосредственно в зоне реакции и исследование элементарных процессов с их участием в условиях, близких к условиям действительного протекания процесса катализируемого окислами азота окисления метана. Все это позволит установить истинный механизм реакции, знание которого особенно важно для рационального управления процессом и получения желаемых выходов цепных ксилородсодержащих продуктов.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально исследована, по анализу продуктов реакции, кинетика начальной стадии окисления метана, катализированного окисью азота при высоких температурах. При широком изменении условий опыта показано, что основным продуктом начальной стадии окисления метана является формальдегид. Метиловый спирт наблюдается в значительно меньших количествах и образуется параллельным путем.

2. Установлено участие кислорода в зарождении и разветвлении цепей окисления метана.

3. Показано, что скорость зарождения активных центров имеет первый порядок относительно концентрации NO. Установлено существование эффективной концентрации окиси азота, при которой наблюдается наибольшее каталитическое действие ее.

4. Из температурной зависимости кинетических кривых накопления формальдегида в начальной стадии оценена энергия активации процессов зарождения ($E_{a_0} \approx 28 \pm 3$ *ккал*) и разветвления ($E_\varphi = 72 \pm 3$ *ккал*) цепей. Малая величина энергии активации зарождения E_{a_0} может служить указанием на гетерогенный характер инициирования.

5. При принятии за разветвляющий продукт формальдегида предложена вероятная схема механизма окисления метана, катализированного

окисью азота. Схема включает первичное образование бирадикала $\dot{O}$ пр зарождении цепей, размен этого радикала на два монорадикала $\dot{C}H_3$ $\dot{O}H$ и развитие цепей начальной стадии через $CH_3O\dot{O}$. Во второй стади окисления, связанной с исчезновением формальдегида, существенна роль приписывается перекисному радикалу $H\dot{O}_2$. Предложенный меха низм качественно описывает экспериментальные данные.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
31.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. W. A. Bone, H. Davies, H. Gray, H. Henstock, J. Dawson Phil. Trans. Roy. Soc. A288, 1915; W. Bone, Journ. Chem. Soc., 81, 535, 1902 W. Bone, R. Allum, Proc. Roy Soc. A134, 578, 1932.
2. C. Hinshelwood, H. Fort, Proc. Roy. Soc. A129, 284, 1930.
3. D. Newitt, A. Haffner, Proc. Roy. Soc. A134, 591, 1932.
4. D. Newitt, P. Szego, Proc. Roy. Soc. A147, 555, 1934.
5. Н. В. Фок, А. Б. Налбандян, Вопросы хим. кинетики, катализа реакцион. способн., Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 219—231.
6. А. Б. Налбандян, ДАН 60, 607, 1948.
7. И. Н. Антонова, В. А. Кузьмин, Р. И. Мошкина М. Б. Нейман, А. Б. Налбандян, Г. И. Феклисов, Изв АН СССР, ОХН, вып. 5, 789, 1955.
8. R. Norrish, J. Griffiths, Proc. Roy. Soc. A139, 147, 1933; R. Norrish, J. Wallace, Proc. Roy. Soc. A145, 307, 1934; R. Norrish, Proc Roy. Soc. A150, 36, 1935.
9. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимтехиздат, Л., 1934; Журн. физ химии, 4, 4, 1933.
10. Н. Н. Семенов, Успехи, химии 20, 673, 1951.
11. Н. С. Ениколопян, Журн. физ. химии, 30, 769, 1956.
12. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакцион ной способности, Изд.-во АН СССР, 1954.
13. R. Norrish, Discus. Farad. Soc., 10, 296, 1951.
14. B. Lewis a. G. Elbe, Combustion, flames and explosions of gases, N. Y., 1951
15. W. Bone, J. Gardner, Proc. Roy. Soc. A154, 297, 1936.
16. Л. В. Кармилова, Кандидатская диссертация, часть II, М., ИХФ АН СССР, 1954.
17. А. И. Гуляева и др., Анализ продуктов производства дивинила из этилового спирта по способу С. В. Лебедева, Госхимиздат, Л.— М., 1950.
18. С. И. Каргин и др., Производство азотной кислоты, Госхимиздат, М.— Л. 1949, стр. 295.
19. М. В. Поляков, Усп. химии, 17, 351, 1948.
20. Н. А. Клейменов, А. М. Маркевич, А. Б. Налбандян И. Н. Антонова, Журн. физ. химии, 30, 794, 1956.
21. В. Иост, Взрывы и горение в газах, Пер. с нем., ИИЛ, 1952.
22. В. В. Воеводский, Докторская диссертация ИХФ, АН СССР, М., 1954

О МЕХАНИЗМЕ РАСПАДА МЕТАНА

П. С. Шантарович и Б. В. Павлов

Первая работа, посвященная изучению реакции термического распада метана, была выполнена Бертело [1]. Бертело удалось показать, что распад метана ведет к образованию смеси различных углеводородов, водорода и угля. Вопросы кинетики и механизма этой реакции не затрагивались.

Первые кинетические измерения распада CH_4 были осуществлены Боном [2]. Наиболее подробной кинетической работой по распаду метана является исследование Касселя [3]. Он изучал эту реакцию в кварцевом сосуде в интервале температур 750—1000°C и нашел, что реакция гомогенна, первого порядка, протекает с энергией активации 79,4 *ккал* и тормозится водородом, хотя подробного исследования явления торможения сделано не было. В соответствии с найденной величиной энергии активации Кассель принял, что первичным продуктом распада CH_4 является радикал $CH_2^{\cdot\cdot}$ и построил свою ступенчатую, дегидрогенизационную схему:

$$CH_4 \rightarrow CH_2 + H_2,$$
$$CH_4 + CH_2 \rightarrow C_2H_6,$$
$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C + H_2,$$

которая в известной мере удовлетворяла опыту. В построении этой схемы Кассель использовал наблюдение Сторча [4], показавшего, что при распаде на раскаленной угольной нити метан на 95% переходит в этан.

Однако схема Касселя слишком примитивна и во многих отношениях неудовлетворительна. Ацетилен может получиться и без образования этана и этилена, как промежуточного продукта. Известно, кроме того, из спектроскопических наблюдений, что при высоких температурах метан разлагается с образованием различных радикалов вплоть до $C^{\cdot\cdot}$. Необосновано также и допущение о характере первичного акта распада.

Дальнейшие [6—7] работы были направлены главным образом на изучение второй стадии схемы Касселя, хотя первая осталась невыясненной.

Поэтому мы сочли необходимым продолжить изучение термического гомогенного распада метана, сосредоточить внимание прежде всего на характере первичного акта распада CH_4 и механизме ингибирующего действия водорода.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

В предварительных опытах было установлено, что свежая кварцевая поверхность, прокаленная в кислороде, не катализирует начальной стадии термического распада метана. Если кварцевый сосуд подвергнуть предварительной высокотемпературной обработке в присутствии углеводорода, то можно создать новую поверхность, оказывающую большой каталитический эффект, меняющий вид кинетики термического распада метана. Поэтому в наших опытах, там где наблюдения ограничивались только начальной стадией распада, поверхность сосуда после каждого опыта подвергалась высокотемпературной кислородной обработке. В опытах с глубоким распадом использовался свежий реакционный сосуд.

На рис. 1 даны типичные кинетические кривые изменения давления в гомогенном термическом распаде CH_4 в кварцевом сосуде ($d = 3{,}5$ *см*) при 850°C и при $p_н = 101$ и 158,3 *мм* рт. ст.

Так как конечными продуктами распада метана в стационарных условиях являются уголь и водород, и концентрация промежуточных продуктов в реакции: $CH_4 \rightarrow C + H_2$ мала в сравнении с наблюдаемым Δp,

очевидно, можно считать, что $p_t^{H_2} = 2\Delta p$ и соответственно $p_t^{CH_4} = 2p_н - p$, где $p_н$ — начальное давление CH_4, а p_t — парциальное давление H_2 или CH_4, соответствующее времени t.

В табл. 1 приведено: изменение давления во времени по кривым рис. 1 и соответственно ему рассчитанные указанным способом текущие концентрации H_2 и CH_4 в реагирующем газе и константа распада k, рассчитанная по уравнению для реакций первого порядка.

Из данных табл. 1 видно, что кинетика термического гомогенного распада метана не может быть описана на всех его стадиях уравнением

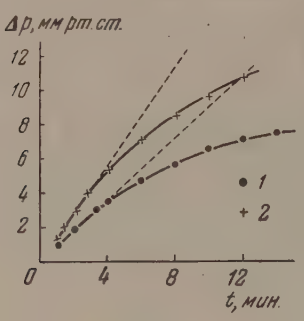


Рис. 1

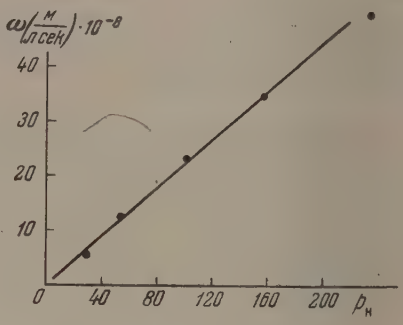


Рис. 2

Рис. 1. Кривые изменения давления при термическом распаде метана pH = 101 и 158,3 *мм*, t = 850°C. Пунктирные кривые показывают степень отклонения от мономолекулярного закона — 101,0 *мм*; 158,3 *мм*

Рис. 2. Зависимость скорости распада метана от начального давления для ранних стадий превращения (2,5—3,0%).

реакции первого порядка, она не отвечает также уравнению реакций второго порядка. Однако мономолекулярная константа, как видно, сохраняет постоянство при изменении условий опыта и остается постоянной в начальной стадии распада.

С целью уточнения порядка реакции, ее зависимости от давления исходного газа, распад CH_4 исследовался в широком интервале давлений, но только для ранних стадий, где превращение не превышает 2 — 2,5%. Результаты этих опытов приведены в табл. 2. В последнем столбце этой

Таблица 1

Кинетика распада CH_4 при 850° С и $p_н$ = 101,0 и 158,3 *мм*

p, *мм*	Время t, минуты	1	2	3	4	6	8	10	12	14
101,0	Δp, *мм*	0,95	1,86	2,62	3,50	4,63	5,67	6,50	7,17	7,60
	c_{H_2}, $\frac{моль}{л}\cdot 10^{-5}$	2,69	5,28	7,44	9,94	13,15	16,04	18,46	20,36	21,60
	c_{CH_4}, $\frac{моль}{л}\cdot 10^{-4}$	14,20	14,08	13,96	13,88	13,68	13,54	13,42	13,32	13,24
	k, сек$^{-1}\cdot 10^{-5}$	15,70	15,51	14,90	13,67	12,87	11,97	11,06	10,21	9,44
158,3	Δp, *мм*	1,40	2,90	4,15	5,15	7,00	8,50	9,78	10,80	—
	c_{H_2}, $\frac{моль}{л}\cdot 10^{-5}$	3,97	8,24	11,79	14,63	19,88	24,14	28,20	30,67	—
	c_{CH_4}, $\frac{моль}{л}\cdot 10^{-4}$	22,28	22,07	21,89	21,74	21,47	21,27	21,07	20,94	—
	k, сек.$^{-1}\cdot 10^{-5}$	15,40	15,41	15,73	13,75	12,53	11,48	10,78	10,20	—

таблицы даны значения констант первого порядка, вычисленные из хода кривых $\Delta p - t$ для каждого $p_н$.

Из данных табл. 1 и 2 следует, что гомогенный распад метана в начальной стадии реакции описывается простым выражением:

$$-\frac{d\,CH_4}{dt} = \omega = k\,(CH_4) = 15{,}45 \cdot 10^{-5}(CH_4), \qquad (1)$$

точность которого иллюстрируется табл. 3 и графиком рис. 2.

Таблица 2

Кинетика распада CH_4 при 850° С при различном давлении

p, мм	t, сек.								
	30	60	90	120	150	180	210	240	$k \cdot 10^{-5}$
28,7	28,83	29,0	29,08	29,12	29,28	29,35	29,50	29,60	14,79
54,3	54,50	54,71	54,93	55,26	55,50	55,81	56,05	—	16,29
101,0	101,40	101,96	102,35	102,91	103,31	103,62	104,10	—	15,90
158,3	159,00	159,70	160,40	161,20	162,00	162,45	—	—	15,40
232,0	232,9	234,0	234,89	235,91	236,90	237,90	—	—	14,79

Таблица 3

Начальная скорость распада CH_4 при 850° С

$p_н$, мм	c, $\frac{моль}{л} \cdot 10^{-4}$	% распада	k, сек$^{-1} \cdot 10^{-5}$	Скорость ω $\frac{моль}{л\ сек} \cdot 10^{-8}$
28,7	4,09	3,46	14,79	6,05
54,3	7,75	3,51	16,29	12,62
101,0	14,40	3,15	15,90	23,00
158,3	22,56	2,90	15,40	34,74
232,0	33,10	2,63	14,79	48,95

Прямая рис. 2 построена по результатам расчета по формуле (1) для $p_н$, приведенных в табл. 3, а черными кружками нанесены значения скоростей, найденных опытом. Отсюда следует, что гомогенный распад метана в его начальной стадии (до ~ 2,5 — 3% превращения) протекает по закону реакции первого порядка.

Влияние водорода на скорость гомогенного распада метана

Распад метана только в начальной стадии при глубине превращения, не превышающей 2,5 — 3%, протекает как мономолекулярная реакция. С возрастанием глубины превращения эта зависимость нарушается. Отклонение кинетических кривых $\Delta p - t$ (рис. 1) от мономолекулярной зависимости связано с явлением самоторможения и обуславливается ингибирующим влиянием водорода, возникающего в процессе распада.

«Водородный эффект», как было установлено, существенным образом зависит от гомогенного или гетерогенного характера первичного акта распада, так же как и от природы активной поверхности. Ниже, в табл. 4, приведены результаты наблюдений по влиянию добавок H_2 на скорость гомогенного распада CH_4. Измерения относятся только к начальной стадии распада CH_4, не превышающей 1%.

Таблица 4

Влияние H_2 на скорость* гомогенного распада CH_4 при 850° С

p_{H_2}, *мм*	0,0	2,0	4,0	8,0	12,0	16,0	20,0	24,0
p_{CH_4}, *мм*	150,0	149,0	148,0	146,0	144,0	142,0	14,0	138,0
k, сек$^{-1}\cdot 10^{-5}$	15,50	15,40	15,20	14,0	12,80	11,30	10,50	9,40
ω $\frac{моль}{лсек}\cdot 10^{-8}$	33,0	32,42	31,91	28,90	27,30	22,79	20,87	18,82

* Скорость распада рассчитывалась по уравнению $\omega = k\,(CH_4)$.

Соотношение между p_{H_2} и p_{CH_4} взято так, чтобы удовлетворить равенству: $a\,CH_4 = (a - x)\,CH_4 + 2xH_2 + xC$, которое должно быть учтено для распада в стационарных условиях. Таким способом реакция разбивается

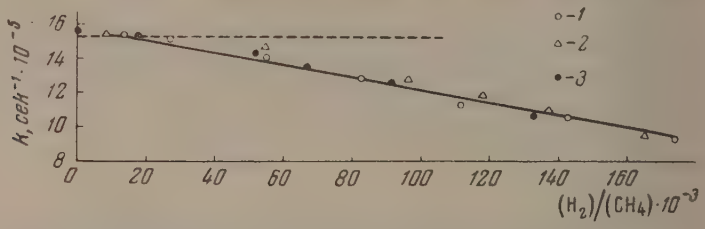


Рис. 3. Закон изменения константы скорости распада CH_4 в зависимости от накопления H_2, в реагирующем газе. *1* — $p_{H_2} + p_{CH_4}$; *2* — $p = 101{,}0$ *мм*; *3* — $p = 158{,}3$ *мм*

на отдельные стадии, что позволяет проследить изменение константы распада при любой глубине превращения только лишь под влиянием водорода. На рис. 3 представлена зависимость константы распада от величины отношения $(H_2)/(CH_4)$, задаваемого начальным составом газовой смеси. Различно обозначенные точки показывают величины констант, определенных как по ходу реакции в одном опыте (табл. 1), $p_н = 101{,}0$ и $158{,}3$ *мм*, так и по начальным скоростям распада газовой смеси разного состава ($CH_4 + H_2$, табл. 4). Полученный результат показывает полное совпадение закона реакции при непрерывном ее развитии с законом, когда эта реакция расчленена на отдельные стадии по концентрациям H_2 и CH_4. Наблюдаемое падение константы по ходу реакции обусловлено, следовательно, только лишь ингибирующим влиянием водорода.

Температурный коэффициент

Как было показано, распад метана может быть разделен во времени на стадии, где влиянием продуктов распада можно пренебречь, и последующие стадии, протекающие под ингибирующим влиянием водорода. Это позволяет изучить температурную зависимость ингибированной и неингибированной реакции.

В табл. 5 приведена температурная зависимость константы распада, определенная для начальной, неингибированной стадии, где глубина превращения не превышает 1%.

Положив полученный результат (рис. 4) на график $\lg k$ и $1/T$, получим из наклона прямой величину $E = 85\,000$ *кал*, и полное выражение для константы распада:

$$k = 4{,}28\cdot 10^{12}\, e^{-85000/RT}. \qquad (2)$$

то выражение очень близко к найденному Касселем [3]

$$k = 1 \cdot 10^{12} e^{-79400/RT}. \quad (3)$$

В недавней работе С. Коновалова [5] для этой же константы предлагается несколько усложенное выражение, содержащее дополнительный множитель, учитывающий торможение, но для энергии активации начальной стадии дается величина $E = 84\,000$ *кал*. Хорошее совпадение значений E, найденных в трех различных работах, позволяет принять в дальнейших соображениях величину, найденную в этой работе. В табл. 6 даны результаты наблюдений кинетики распада метана, ингибированной водородом. Приведенные константы определены по начальным скоростям распада CH_4 в смеси ($H_2 + CH_4$) соответствующего состава. Важным выводом этого исследования является тот факт, что наряду с быстрым ростом скорости начальной стадии распада наблюдается очень слабая температурная зависимость скорости ингибированной реакции, что, очевидно, связано с малой энергией активации для реакции обрыва цепи на H_2.

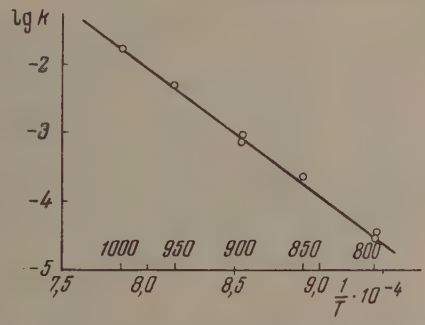


Рис. 4. Зависимость логарифма константы распада от обратной температуры. Построена для определения эффективной энергии активации $E = 85\,000$ *кал*

Таблица 5

Температурная зависимость константы начальной стадии распада CH_4

°C	850	900	950	1000
% распада	1,10	1,00	0,98	1,00
k, сек.$^{-1} \cdot 10^{-5}$, опыт	15,30 15,45 15,60	59,50 59,50 59,60	281,0	1129,10
k, сек.$^{-1} \cdot 10^{-5}$ расчет по (2)	15,45	59,50	281,0	1128,0

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ НАБЛЮДЕНИЙ

Высокотемпературный гомогенный распад метана складывается из ряда элементарных реакций, протекающих с участием радикалов $CH_3^{\cdot}$, $CH_2^{\cdot\cdot}$, и вероятно, $CH^{\cdot\cdot\cdot}$ и $C^{\cdot\cdot}$. Мы принимаем, что первичный акт распада CH_4 протекает по схеме:

$$CH_4 \rightarrow CH_2 + H_2 \quad (4)$$

$$q = -84 \text{ ккал и } E_1 = 84 \text{ ккал} + \varepsilon \text{ ккал}.$$

Так как для распада

$$CH_4 \rightarrow CH_3 + H, \; E = q = D(CH_3 - H) = 101 \text{ ккал}$$

то

$$\varepsilon \leqslant (101 \text{ ккал} - 84 \text{ ккал}) \leqslant 17 \text{ ккал}.$$

Таблица 6

Влияние температуры на «водородный эффект» распада CH_4

p_{H_2}, *мм*	p_{CH_4}, *мм*	p_{H_2}/p_{CH_4} $\times 10^{-3}$	k *сек*$^{-1}$ $\times 10^{-5}$
$p_H = 101{,}0$ *мм*, $t = 850°C$			
0,0	101,0	0,0	15,40
3,50	99,25	35,0	14,80
5,80	98,10	60,0	14,00
7,80	97,10	80,3	12,90
9,70	96,15	100,0	12,30
11,40	95,30	120,0	11,70
15,20	93,40	163,0	9,80
$p_H = 101{,}0$ *мм*, $t = 900°C$			
0,0	101,0	0,0	59,5
2,14	99,93	21,0	57,8
6,60	97,70	67,5	48,9
7,80	97,10	80,0	47,8
9,70	96,15	100,0	44,1
11,68	95,16	122,0	41,0
15,30	93,35	162,0	35,7
$p_H = 101{,}0$ *мм*, $t = 950°C$			
0,0	101,0	0,0	281,0
2,0	100,0	20,0	274,0
4,0	99,0	40,4	250,0
7,96	97,02	82,1	292,0
11,68	95,16	122,0	200,0
14,30	93,85	200,0	180,0

Имеется достаточно доказательств, что рекомбинация метильных радикалов протекает с $E = 0$, и, следовательно, альтернативная ей реакция диспропорционирования также протекает с $E = 0$ и $q = -15$ *ккал*. Очевидно, что реакция

$$CH_4 + CH_2 \rightarrow 2CH_3 \qquad (5)$$

должна протекать с $E_2 = 15$ *ккал*, определяемой только эндотермичностью этого процесса. Условие $\varepsilon \geqslant 17$ *ккал* неприемлемо, так как экзотермическая реакция ($CH_2 + H_2 \rightarrow CH_4$) должна протекать в таком случае с $E_1' > E_2$ для эндотермической реакции (5). Из предварительных исследований распада CH_4 в струе, сильно разбавленной инертным газом, следует, что $\varepsilon \approx 9$ *ккал*, и, следовательно, $E_1 = 93$ *ккал/моль*.

Реакция (5) является наиболее вероятным путем, по которому исчезают метиленовые радикалы и образуются термически менее устойчивые радикалы CH_3*. Распад

$$CH_3 \rightarrow CH_2 + H, \qquad (6)$$

протекающий с $E = D\,(CH_2 - H) = 84$ *ккал* и образованием H-атома, который тотчас вступает во взаимодействие с исходной молекулой ($CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$), и, таким образом, вызывает последовательную цепь превращений.

Механизм гомогенного термического распада метана складывается из следующего ряда превращений

$$CH_4 \rightarrow CH_2 + H_2 \ldots k_1, \quad q = -84 \text{ ккал}, \; E_1 = 93{,}0 \text{ ккал} \qquad (7)$$

$$CH_2 + CH_4 \rightarrow 2CH_3 \ldots k_2, \quad q = -15 \text{ ккал}, \; E_2 = 15{,}0 \text{ ккал} \qquad (8)$$

$$CH_3 \rightarrow CH_2 + H \ldots k_3, \quad q = -84 \text{ ккал}, \; E_3 = 84 \text{ ккал} \qquad (9)$$

$$CH_3 + CH_2 \rightarrow CH_3 + H_2 \ldots k_4, \quad q = +2{,}0 \text{ ккал}, \; E_4 = 4{,}5 \text{ ккал} \qquad (10)^{**}$$

$$CH_3 + CH_2 \rightarrow C_2H_2 + H_2 + H \ldots k_5, \quad q = +25 \text{ ккал}, \; E_6 = 0{,}0 \text{ ккал} \qquad (11)$$

$$CH_2 + H_2 \rightarrow CH_4 \ldots k_6, \quad q = 84 \text{ ккал}, \; E_6 = 9{,}0 \text{ ккал} \qquad (12)$$

$$CH_3 + H + M \rightarrow CH_4 + M \ldots k_7, \quad q = 101 \text{ ккал}, \; E_7 = 0{,}0 \text{ ккал} \qquad (13)$$

$$H + H + M \rightarrow H_2 + M \ldots k_8, \quad q = 103 \text{ ккал}, \; E_8 = 0{,}0 \qquad (14)$$

* Радикал CH_2 устойчивее радикала CH_3. Ионизационный потенциал $I\,(CH_2) = 11{,}9$ eV, а $I\,(CH_3) = 10{,}0$ eV.

** Для реакции $CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$ часто принимается значение для $E = 13{,}0$ *ккал* [8]. Нам кажется, эту величину трудно обосновать, и потому мы принимаем для $E = 4{,}5$ *ккал* [9].

условиях стационарно развивающегося цепного неразветвленного процесса реакции (9) — (11) не меняют концентрацию радикалов. Можно поэтому записать

$$[CH_2] = \frac{k_1\,CH_4}{k_2\,CH_4 + k_6 H_2} \tag{15}$$

соответственно этому

$$[CH_3) = \frac{2k_1k_2\,(CH_4)^2 + k_4\,CH_4 A\cdot(H)}{[k_3 + k_7\,H]\,A + k_5k_1\,CH_4}, \tag{16}$$

где

$$A = k_2\,CH_4 + k_6\,H_2 \text{ и } k_7 = k_7'\,M = 0{,}9510^{-35}T\,M.$$

Рассмотрим случай, исключающий реакции (9) и (10), т. е. исключающий цепной механизм распада, полагая при этом, что Н-атомы рекомбинируют и в реакции участия не принимают. Тогда из формулы (16) следует, что

$$[CH_3] = \frac{2k_2\,CH_4}{k_5}, \tag{17}$$

а скорость превращения метана

$$-\frac{d\,CH_4}{dt} = k_5\,(CH_2)\,(CH_3),$$

т. е.

$$\omega = 2k_5\,\frac{k_1\,CH_4\,k_2\,CH_4}{Ak_5} = 2\,\frac{k_1k_2\,(CH_4)^2}{k_2\,CH_4 + k_6\,H_2} \tag{18}$$

На начальной стадии распада, когда концентрация водорода очень мала ($H_2 \approx 0$) и величиной k_6H_2 можно пренебречь, получим

$$\omega = 2k_1\,(CH_4). \tag{19}$$

Именно это выражение для скорости распада метана в начальной стадии было получено Касселем, при этом для константы k_1 им было предложено выражение (3), найденное из экспериментальной зависимости начальной скорости от температуры. k_1 есть удельная скорость первичного акта распада метана. Энергия активации этой реакции значительно превышает его эндотермичность (на величину активационного барьера $\varepsilon \approx 9$ *ккал*) и никак не может быть меньше нее, как это было принято Касселем, а затем Коноваловым. Предположение Касселя, что первичным продуктом распада метана является радикал метилен, основано только на том, что найденная им величина энергии активации брутто-превращения оказалась близкой к тепловому эффекту реакции: $CH_4 \rightarrow CH_2 + H_2$. Поэтому формула (3) для константы и трактовка ее физического смысла не верны.

В цепном механизме распада, при температурах 800 — 1100°C, k_{3CH_3} достаточно большая величина. Н-атомы исчезают наряду с реакцией (10) также и в реакциях (13) и (14). В таком случае концентрация Н-атомов определится выражением

$$[H] = \frac{Ak_3\,CH_3 + k_5\,CH_3\,k_1\,CH_4}{Ak_4\,CH_4 + Ak_7\,CH_3}. \tag{20}$$

Вставив это выражение для [H] в формулу (16), получим для $[CH_3]$ уравнение вида:

$$[2k_1k_5k_7CO_4 + 2k_3k_7A]\,(CH_3)^2 - [2k_1k_2k_7\,(CO_4)^2]\,(CH_3) = 2k_1k_2k_4\,(CH_4)^3,$$

откуда находим

$$[CH_3] = \frac{k_1k_2k_7\,CH_4}{k_1k_5k_7\,CH_4 + k_3k_7A} + \frac{k_4\,CH_4}{k_7}. \tag{21}$$

Так как реакции (7) и (8) являются реакциями зарождения цепей и в дальнейшем развитии процесса не определяют концентрацию радикалов CH_3, то из формулы (21) следует, что

$$[CH_3] = \frac{k_4\,CH_4}{k_7}, \tag{22}$$

а для концентрации метиленовых радикалов найдем

$$[CH_2] = \frac{k_3 k_4\,CH_4}{k_4 k_5\,CH_4 + k_6 k_7\,H_2}, \tag{23}$$

скорость распада метана

$$\omega = \frac{k_5 k_3 k_4\,CH_4\,k_4\,CH_4}{[k_5 k_4\,CH_4 + k_6 k_7\,H_2]\,k_7}. \tag{24}$$

Принимая, что в начальной стадии концентрация H_2 мала и не оказывает влияния на ход процесса, найдем

$$\omega = k\,(CH_4) = \frac{k_3 k_4}{k_7}\,[CH_4). \tag{25}$$

Из этой формулы следует, что в начальной стадии распад метана протекает как псевдомономолекулярная реакция с эффективной константой $k = \frac{k_3 k_4}{k_7}$ и $E_{эфф}$, которая теперь может быть вычислена

$$E_{эфф} = E_3 + E_4 - E_7 = 84\ ккал + 4{,}5\ ккал$$
$$(0{,}0) = 88{,}5\ ккал.$$

На рис. 2 дана зависимость скорости распада CH_4 от начального давления.

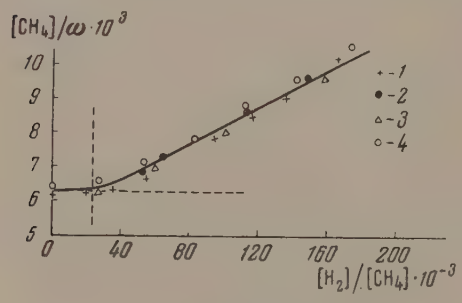


Рис. 5

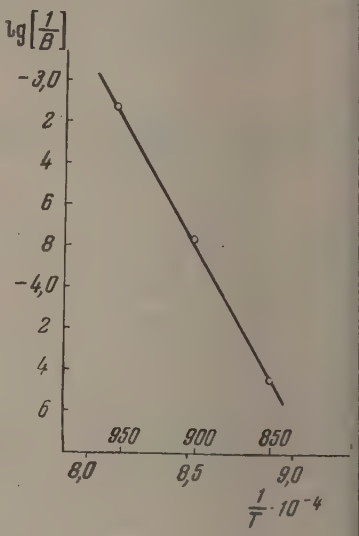


Рис. 6

Рис. 5. Связь между величиной обратной скорости и отношением текущих концентраций H_2 и CH_4. Построена для определения постоянной B: *1* — $p = 101{,}0$ *мм*; *2* — $p = 158{,}3$ *мм*; *3* — $p = 232{,}0$ *мм*; *4* — $p_{H_2} + p_{CH_4}$

Рис. 6. Температурный коэффициент для «водородного эффекта» в распаде метана $E = 82\,000$ *кал*

Эта зависимость описывается формулой (25), а экспериментально найденная энергия активации, равная $E_{оп} = 85$ *ккал*, практически совпадает с вычисленной величиной. Этот результат приводит к выводу: $E_{эфф}$ для гомогенного распада CH_4 определяется истинной величиной E реакции $[CH_3 \rightarrow CH_2 + H]$ как лимитирующей стадии цепного распада метана. В этом и заключается существо наблюдаемых различий в величинах E для первичного акта и брутто-скорости распада в начальной стадии

равнение (24) поддается проверке и для ингибированной водородом акции распада CH_4.

Из формулы (24) следует

$$\frac{(CH_4)}{\omega} = \frac{k_7}{k_3k_4} + \frac{k_6k_7}{k_5k_3k_4^2}\frac{(H_2)}{(CH_4)}$$

ли

$$\frac{(CH_4)}{\omega} = A + B\frac{(H_2)}{CH_4}, \qquad (26)$$

е (H_2) и (CH_4) — текущие концентрации водорода и метана в реагирую-ем газе.

Постоянная A представляет собой величину, обратную константе k, и ределяется из зависимости начальных скоростей от $p_н$ [формула [25]], может быть найдено из наклона прямой (26).

Используя результаты наблюдений влияния добавок H_2 на скорость спада CH_4 (табл. 4), вычислим величины отношений: $(CH_4)/\omega$ и $(H_2)/(CH_4)$, а для определения постоянной B построим график в соответвии с формулой (26).

Таблица 7

Расчет величин $(CH_4)/\omega$ и $(H_2/(CH_4)$, $p_н = 150{,}0$ *мм*, $t = 850°$ C

p_{H_2}	0,0	2,0	4,0	8,0	12,0	16,0	20,0	24,0
p_{CH_4}	150,0	149,0	148,0	146,0	144,0	142,0	140,0	138,0
k, сек$^{-1}\cdot 10^{-5}$	15,45	15,50	15,20	14,0	12,80	11,30	10,50	9,40
$(H_2)/(CH_4)\cdot 10^{-3}$	0,0	13,4	27,0	54,5	83,2	112,7	142,8	173,2
$(CH_4)/\omega\cdot 10^3$	6,45	6,5	6,58	7,14	7,81	8,85	9,52	10,64

Результат приведен в табл. 7 и графически представлен на ис. 5 (светлые точки $\rightarrow p_{H_2} + p_{CH_4}$), где начало прямой сдвинуто по и абсцисс на ту величину превращения в начальной стадии распада, е константа k постоянна и влияние H_2 как ингибитора еще незаметно. а этот же график нанесены величины отношения $(CH_4)/\omega$, вы-исленные из кинетических кривых (табл. 1 для $p_н = 101{,}0$; 153,8; 232,0 *мм* H_4 и большой глубины превращения). Все точки хорошо укладываются оль прямой, из наклона которой определяется постоянная $B = k_6k_7^2/k_5k_3k_4^2$ спользуя данные наблюдений по влиянию температуры на «водородный фект» в распаде метана (табл. 6) и построив ту же зависимость $(CH_4)/\omega$ $(H_2)/(CH_4)$, найдем следующее изменение константы B от температуры:

t °C	850	900	950
$B\cdot 10^4$	2,70	0,595	0,136

а рис. 6 дана зависимость $\lg(1/B)$ от $1/T$. Из наклона прямой находим личину 82 *ккал* для константы $(k_5k_3k_4^2/k_6k_7^2)$. Можно, следовательно, писать

$$E_5 + E_3 + 2E_4 - E_6 - 2E_7 = 82{,}0 \text{ ккал}.$$

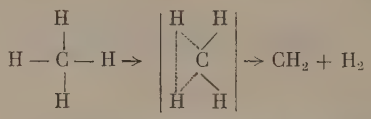
Из этого соотношения находим

$$E_6 = 11 \text{ ккал}$$

энергия активации для реакции

$$CH_2 + H_2 \rightarrow CH_4.$$

Из предварительных опытов по распаду метана в сильно разбавленны азотом струях следует, что ε — величина энергетического барьера реа ции



равна $\varepsilon \approx 9{,}0$ *ккал*. Это хорошо совпадает с найденной величиной дл E и находится в полном соответствии с высказанными выше соображениям о характере первичного акта гомогенного термического распада метан

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика термического гомогенного распада CH_4 и иссл доваи ингибирующий эффект H_2 в этой реакции.

2. Показано, что гомогенный распад CH_4 является реакцией перво порядка, протекающей по цепному механизму через свободные радикал с эффективной константой $k = k_3k_4/k_7$.

3. Показано, что найденная эффективная энергия активаци ($E = 85$ *ккал*) брутто-процесса является истинной энергией активаци реакции ($CH_3 \rightarrow CH_2 + H$) как лимитирующей стадии в цепном распад метана.

4. Из данных по влиянию H_2 на распад CH_4 найдена энергия актива ции реакции: ($CH_2 + H_2 \rightarrow CH_4$), равная $E_5 = 11$ *ккал*. Эта величин совпадает с предполагаемой по предварительным данным по распад CH_4 в разбавленных струях величиной энергетического барьера $\varepsilon \approx 9$ *кка* для реакции ($CH_4 \rightarrow CH_2 + H_2$) и, следовательно, позволяет высказат утверждение, что первичным продуктом распада CH_4 является бирадика CH_2, возникающий в реакции (7) с $E_1 = 92 - 94$ *ккал*.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
31.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Berthelot, C. R., 59, 515, 1862.
2. W. Bone, Journ. Chem. Soc. (2), 93, 1197, 1908.
3. L. Kassel, Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 3949, 1932.
4. H. Starch, Journ. Amer. Chem. Soc. 54, 4188, 1932.
5. С. Коновалов, Журн. прик. химии, 26, 328, 1953.
6. Н. И. Кобозев, Л. И. Каштанов, С. Кобрин, Журн. общ. химии 5, 143, 1935.
7. С. С. Васильев, Журн. физ. химии, 20, 517, 1946.
8. E. Steacie, Canad. Journ. Rev., 15B, 264, 1937.
9. M. Berlic a. D. Le Roy, Canad. Journ. Chem., 32, 654, 1954.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ДИССОЦИАЦИИ ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ПАЛЛАДИЯ ИЗ ДАННЫХ ПО ДИФФУЗИИ ЧЕРЕЗ ПАЛЛАДИЙ

В. Б. Казанский, Р. Е. Мардалейшвили, В. П. Струнин и В. В. Воеводский

Можно считать установленным, что при растворении и диффузии водорода в палладии и других металлах платиновой группы на поверхности металла происходит диссоциация молекул водорода, и в толще металла водород находится в виде атомов или ионов. Это обстоятельство позволило высказать предположение о возможности определения скорости диссоциации и рекомбинации атомов водорода на поверхности палладиевого катализатора, исходя из данных по измерению скорости диффузии водорода через палладии [1,2]. Однако математическая задача о диффузии с диссоциацией диффундирующего газа на поверхности раздела газ — металл в общем виде еще не решена.

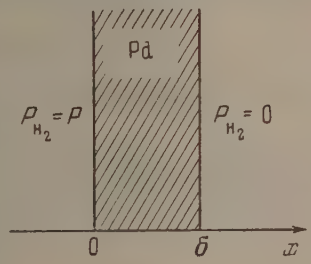


Рис. 1

Вагнер и Хауффе [2] определяли скорость диссоциации и рекомбинации атомов водорода на поверхности палладия для случая, когда скорость диффузии водорода в металле много больше скорости диссоциации и рекомбинации его на поверхности (это справедливо для случая очень тонких пластин). Ниже уравнение диффузии водорода через палладий будет решено в более общем виде при одновременном учете диффузии и процессов, происходящих на поверхности металла. Целью наших расчетов было определение констант диссоциации и рекомбинации водорода на поверхности металлического палладия.

Рассмотрим случаи стационарной диффузии через палладиевую пластинку толщиной δ из области, где давление водорода равно p, в вакуум ($p = 0$) (рис. 1). При этом предполагается, что водород диффундирует в диссоциированном состоянии (в виде атомов или ионов). В толще металла справедливо уравнение диффузии:

$$\frac{d^2(\mathrm{H})_p}{dx^2} = 0, \tag{1}$$

где $(\mathrm{H})_p$ — концентрация диссоциированной формы в объеме металла в $см^{-3}$. На границах раздела металл — водород будет происходить обратимый процесс диссоциации — рекомбинации молекул водорода по уравнению:

$$\mathrm{H_2} \rightleftarrows 2\mathrm{H_{адс}} \tag{2}$$

с образованием диссоциированной формы. Закон сохранения для левой границы раздела запишется следующим образом:

$$k_0 p_{\mathrm{H_2}} = k_p (\mathrm{H})^2_{\text{адс}} - D\left(\frac{d(\mathrm{H})_p}{dx}\right)_{x=0}, \tag{2}$$

где $(H)_{адс}$ — концентрация диссоциированной формы на поверхности 1 $см^2$; $k_0 p_{H_2}$ — скорость диссоциации на поверхности; $k_p (H)^2_{адс}$ — скорость процесса рекомбинации; $D \frac{d(H)_p}{dx} = w_д$ — число частиц, диффундирующих через пластину слева направо в единицу времени (скорость диффузии).

Кроме рассмотренных процессов диссоциации-рекомбинации и диффузии у поверхностей раздела протекает также процесс перехода диссоциированной формы из адсорбированного состояния в растворенное, обратно, который может быть записан следующим образом:

$$H_{адс} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} H_{раств}. \quad (3)$$

В наших рассуждениях мы предполагаем, что равновесие (3) устанавливается достаточно быстро, чтобы не вносить заметных искажений в распределение H вблизи поверхности палладия (см. ниже). При учете равновесия (3) граничное условие (2) может быть переписано в следующем виде:

$$k_0 p_{H_2} = k'_p (H)^2_{раств} - D \frac{d H_p}{dx}\Big|_{y=0}, \quad (4)$$

Для правой границы раздела, предполагая, что обе поверхности одинаковы, как по площади, так и по свойствам, имеем:

$$k'_p (H)^2_p + D \frac{d H_p}{dx} = 0 \quad \text{при } x = \delta. \quad (5)$$

Решение уравнения (1) имеет вид:

$$(H)_p = [(H)_p]_0 - cx.$$

Подставляя граничные условия (4) и (5), получаем

$$k_0 p_{H_2} = \alpha^2 w^2_д + 2\alpha w^{3/2}_д + 2 w_д, \quad (6)$$

где

$$\alpha = \sqrt{k'_p}\, \delta / D. \quad (7)$$

Уравнение (6) сводится к уравнению четвертой степени. Однако интересующие нас константы k_0, k_p и D могут быть найдены по экспериментальным данным о зависимости скорости диффузии от давления и без решения этого уравнения. Действительно, поскольку в уравнении (6) входят только два неизвестных параметра k_0 и α, то для определения их достаточно измерить на опыте две пары значений $w_д$ и p_H. Для проверки правильности уравнения (6) и установления точности, с которой определены константы k_0 и α, необходимо построить полный график зависимости $w_д$ от p и сопоставить его с опытными данными. Для проведения такого расчета мы воспользовались данными по зависимости скорости диффузии от $\sqrt{p}$ при температуре 645°K и толщине палладиевой пластинки в 1 *мм*, приведенными в книге Баррера [4]. Эти данные нанесены на рис. 2. По двум экспериментальным точкам, отмеченным на рисунке крестиками, были вычислены константы уравнения (6) $\alpha = 4{,}15$ и $k_0 = 1{,}82 \cdot 10^{-4}$. Сплошная

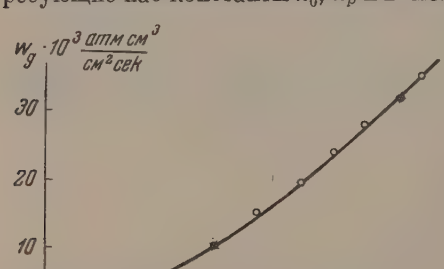


Рис. 2

кривая проведена, исходя из этих значений. Согласие рассчитанных и опытных данных вполне удовлетворительное. Расчет, проведенный в предположении, что переход водорода из адсорбированного состояния в растворенное происходит медленнее диссоциации на поверхности палладия, приводит к прямой пропорциональности между $w_д$ и p. Из рис. 2 видно, что такой вывод не согласуется с опытом. Это подтверждает наше предположение о соотношении скоростей различных стадий процесса диффузии.

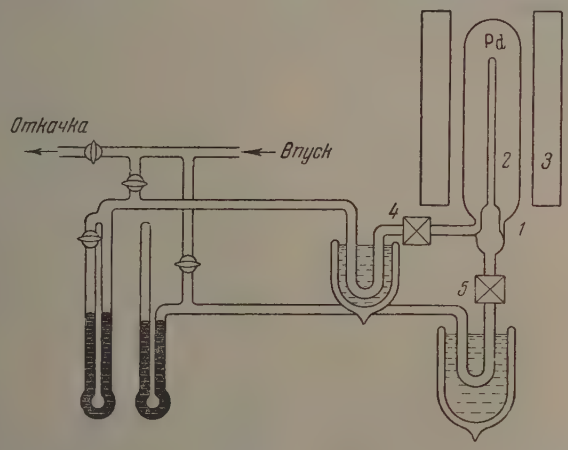


Рис. 3

Для определения k'_p и D необходимо знать также $H^0_{раств}$ — равновесную концентрацию водорода в палладии при полном его насыщении. Поскольку равновесию соответствует равенство скоростей диссоциации и рекомбинации

$$k_0 p_{H_2} = k'_p [(H)^0_p]^2,$$

то

$$k'_p = \frac{k_0 p}{[(H)]^0_p]^2}. \qquad (8)$$

Выражение для коэффициента диффузии следует из равенства (7)

$$D = \frac{\sqrt{k'_p}\,\delta}{\alpha}. \qquad (9)$$

Для определения численных значений констант и энергий активаций нами была измерена скорость диффузии водорода через палладиевый капилляр при температурах 140, 160, 180, 200° С и давлениях водорода от 100 до 600 *мм* рт. ст. Опыты проводились в вакуумной установке, схема которой приведена на рис. 3.

Реактор *1* представлял собой стеклянный сосуд объемом около 75 *см*³, по оси которого был впаян на переходе ковар — молибденовое стекло палладиевый капилляр *2* с толщиной стенок 0,3 *мм*. Поверхность капилляра равнялась 5,75 *см*². Реактор помещался в печь *3*. Давление водорода по обе стороны палладиевого капилляра измерялось при помощи двух U-образных манометров и катетометра. Для предохранения поверхности палладия от отравления парами ртути между манометрами и реактором помещались ловушки, охлаждаемые углекислотой в ацетоне. Для исключения отравляющего влияния паров смазки реактор запирался двумя металлическими вен-

тилями *4* и *5*. В опытах применялся водород из баллона, предварительн пропущенный через трубку с раскаленной окисью меди, и ловушки, охлаж даемые жидким воздухом.

Во всех опытах измерялась скорость диффузии внутреннего объем капилляра в сосуд. Для получения воспроизводимых результатов пере каждой серией измерений капилляр нагревался в атмосфере водорода д 330—350°С с последующим охлаждением до температуры опыта при непре рывной диффузии водорода через его стенки. В ходе опыта, по мере на текания водорода во внешний объем, он время от времени откачивался.

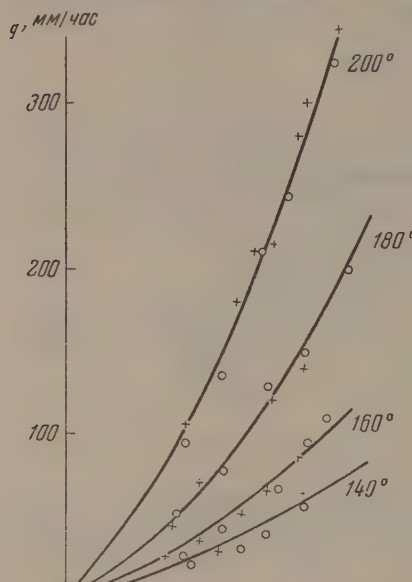


Рис. 4

Скорость диффузии определялась из наклона прямой Δp — время при установившемся режиме диффузии. При этом вводилась поправка на изменение объема с давлением вследствие перемещения уровня ртути в манометре. На рис. 4 приведены кривые зависимости скорости диффузии от $\sqrt{p}$ для различных температур (каждая кривая проведена по данным двух опытов). Из этих кривых при помощи уравнения (6) были рассчитаны величины α и k_0 для каждой температуры. На рис. 5 приведен график зависимости $\lg k_0$ от обратной температуры. По данным графика найдено следующее выражение для константы скорости диссоциации:

$$k_0 = A_0 e^{-E/RT} = 10^4 \cdot e^{-(13000/RT)}\ см^{-2}\ сек^{-1}. \quad (10)$$

Погрешность в определении энергии активации равна $\pm 0{,}5$ *ккал*. Величина предэкспоненциального множителя константы k_0 указывает на ударный механизм процесса диссоциации. Действительно, число ударов молекул о единицу поверхности определяется по формуле $n\bar{v}/4$, где $\bar{v}$ — средняя тепловая скорость молекул, а n — концентрация молекул в объеме. Для водорода при 160°С $\bar{v}/4 \approx 5 \cdot 10^4$ *см/сек*. Небольшое расхождение между рассчитанной в таком грубом приближении величиной и экспериментальным значением A_0 обусловлено, повидимому, стерическим фактором процесса диссоциации*. Для дальнейших расчетов было необходимо знать численное значение величины $(H)^0$, которая, как известно из литературы, сильно меняется от образца к образцу. Поэтому мы сочли необходимым определить растворимость водорода в палладии в тех же условиях, в которых определялась скорость диффузии. При температуре 160° мы нашли, что $(H)^0_p$, приведенная к 1 *атм* давления водорода, равна $\sim 2{,}5 \cdot 10^{20}\ см^{-3}$ (по литературным данным она равна $2 \cdot 10^{20}\ см^{-3}$ при 160°С[5]. Используя экспериментально найденное значение $(H)^0_p$ и выражения (10), (8) и (9), получаем при 160°С

$$k'_p = k_p \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^2 = 1{,}4 \cdot 10^{-24}\ см^2/сек \quad и \quad D = 7 \cdot 10^{-6}\ см^2/сек.$$

* Из теории абсолютных скоростей следует, что потеря вращательных степеней свободы при адсорбции водорода должна уменьшать величину A_0 примерно в 10 раз.

Точное значение константы скорости рекомбинации водорода на поверхности палладия k_p, ввиду отсутствия данных о величинах k_1 и k_2, в настоящее время определить не представляется возможным, однако из величины скорости диссоциации можно оценить поверхностную концентрацию водорода в 10^{10}—10^{15} $см^{-2}$ энергию активации рекомбинации

$$0 \leqslant E_p \leqslant 20 \text{ ккал.}$$

Исходя из константы k_0, можно рассчитать скорость диссоциации молекул и рекомбинации атомов на поверхности палладия. Для проверки правильности всех наших рассуждений представляла большой интерес возможность сопоставления полученных таким образом численных значений результатами каких-либо других, уже не диффузионных опытов. Такой независимой серией экспериментов может служить исследование скорости реакции между H_2 и D_2 на том же палладии. Образование HD при этом процессе можно объяснить при помощи двух механизмов:

а) путем рекомбинации на поверхности атомов водорода и дейтерия:

$$H_{адс} + D_{адс} \rightarrow HD;$$

б) путем реакции адсорбированного атома с молекулой (на поверхности или из объема) по цепному механизму:

$$H_{адс} + D_2 \rightarrow HD + D_{адс}.$$

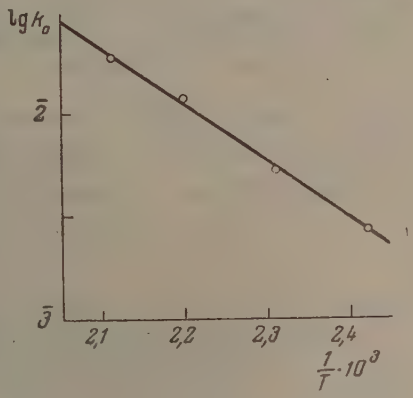


Рис. 5

В первом случае, при пренебрежении изотопным эффектом, начальная скорость реакции в эквимолекулярной смеси будет равна

$$w_{H/D} = \frac{1}{2} k_p (H_{адс})^2 = \frac{1}{2} (k_0 p - w_д). \tag{11}$$

Во втором варианте

$$w_{H/D} = k_{H/D} (H)_{адс} (D_2) \tag{12}$$

прямой зависимости между $w_{H/D}$ и скоростями исследованных нами элементарных актов не будет.

Таким образом, достаточно близкое совпадение между найденной на опыте величиной $w_{H/D}$ и значением, рассчитанным по формуле (11), может служить одновременно доводом в пользу принятия первого механизма для реакции обмена и количественным подтверждением наших расчетов, основанных на данных по диффузии. Кроме того, поскольку в наших опытах $k_0 p \approx 4 w_д$, то при оценке энергии активации процесса обмена в равенстве (11) можно пренебречь слагаемым $w_д$, и, следовательно, в случае преобладания первого механизма, можно считать, что $E_{H/D}$ и E_0 должны быть очень близки друг к другу.

Для проверки этих рассуждений нами была измерена начальная скорость образования HD в эквимолекулярной смеси и определена ее энергия активации в интервале температур 160—200°. Анализы процентного содержания в смеси HD производились на масс-спектрометре. Из результатов, приведенных в таблице, следует, что найденная на опыте скорость менее чем в три раза отличается от рассчитанной (это обусловлено, по-видимому, наличием изотопного эффекта, различной адсорбируемостью водорода и дейтерия, а также ошибками при определении k_0), а энергии акти-

вации $E_{H/D}$ и E_D практически совпадают. В той же таблице константы рас считанные из уравнения диффузии по формуле (6), сопоставлены с величи нами, определенными другими методами. Вполне удовлетворительное сов падение результатов, полученных столь различными путями, является, п нашему мнению, веским доводом в пользу предложенного нами метода ана лиза процесса диффузии и растворения водорода в металлах. Совпадение ж $w_{H/D}$ с w_0 и $E_{H/D}$ с E_D указывает на то, что в наших условиях ассоциативно диссоциативный механизм водородного обмена на палладии являетс преобладающим.

Величины	Рассчитано по уравнению (6) из скорости диффузии	Найдено другими методами
$W_{H/D}$ при 160°	0,8% *мин*$^{-1}$	0,3% *мин*$^{-1}$ (найдено экспериментально)
$E_0 \approx E_{H/D}$	13±0,5 *ккал/моль*	12±2 *ккал/моль* (HD обмен)
A_0	10^4 *см/сек*	$5 \cdot 10^4$ (число ударов об единицу поверхности)
D	$7 \cdot 10^{-6}$ *см*^{2}*/сек*	$4 \cdot 10^{-6}$ *см*^{2}*/сек* [4]

ВЫВОДЫ

1. Математически рассмотрена диффузия водорода через палладий учетом процессов, происходящих на границах раздела газ — металл Полученное решение хорошо описывает экспериментальную зависимост скорости диффузии от давления.

2. Изучена зависимость скорости диффузии водорода через паллади от температуры и давления. На основании экспериментальных данных используя решение уравнения диффузии, найдено выражение для кон станты скорости диссоциации водорода на поверхности металла:

$$k_0 = 10^4 \cdot e^{-(13000 / RT)} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}.$$

3. Исходя из полученного выражения для константы диссоциации k_0 рассчитана скорость и энергия активации H/D обмена по диссоциа тивному механизму; полученные величины сравнены с экспериментальн найденными. На основании совпадения рассчитанных и экспериментальн найденных величин сделан вывод о том, что при 140—160° С на паллади реакция $H_2 + D_2 \rightarrow 2$ HD протекает по диссоциативно-ассоциативном механизму.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Академия наук СССР

Поступила
31.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Farkas, Trans. Farad. Soc., 32, 1667, 1936.
2. C. Wagner, K. Hauffe, Zs. Elektrochem., 45, 409, 1939.
3. J. Lacher, Proc. Roy. Soc., A161, 525, 1937.
4. Р. Баррер, Диффузия в твердых телах, М., ИИЛ, 1948, стр. 199, 246.
5. С. Дэшман, Научные основы вакуумной техники, М., 1950, стр. 456.

ФУНКЦИИ КИСЛОТНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ БРОМИСТОВОДОРОДНОЙ И СОЛЯНОЙ КИСЛОТ

М. И. Винник, Р. Н. Круглов и Н. М. Чирков

Согласно наиболее распространенной в настоящее время точке зрения, каталитическое действие сильных кислот заключается в их способности передавать протон реагирующему веществу В с образованием промежуточного иона BH^+.

Конечные продукты могут образовываться либо при взаимодействии иона BH^+ с молекулами и ионами, имеющимися в растворе, либо при изомеризации BH^+, или в результате распада BH^+.

Следуя Гамметту [1], обычно представляют ионизацию реагирующего вещества в кислой среде уравнением

$$B + H^+ \rightleftarrows BH^+, \tag{1}$$

где под H^+ подразумевают активность протонов в данной среде. Константа равновесия K_B процесса (1), выраженная через активности, равна

$$K_B = \frac{a_B a_{H^+}}{a_{BH^+}}. \tag{2}$$

Обозначив отрицательный логарифм константы равновесия через pK_B можно уравнение (2) представить в таком виде:

$$pK_B = -\lg a_{H^+} - \lg \frac{a_B}{a_{BH^+}} = -\lg a_{H^+} \frac{f_B}{f_{BH^+}} - \lg \frac{c_B}{c_{BH^+}},$$

c_B и c_{BH^+} — концентрации неионизированной и ионизированной форм вещества В; f_B и f_{BH^+} — коэффициенты активности В и BH^+. Величину $a_{H^+} \frac{f_B}{f_{BH^+}}$ Гамметт [1] обозначил знаком h_0 и назвал кислотностью среды. Отрицательный логарифм кислотности им назван функцией кислотности H_0

$$H_0 = -\lg h_0 = -\lg a_{H^+} \frac{f_B}{f_{BH^+}} = pK_B + \lg \frac{c_B}{c_{BH^+}}. \tag{3}$$

Таким образом функцию кислотности среды можно определить, если известны pK_B и отношение концентраций неионизированной и ионизированной форм В.

Гамметт предложил индикаторный метод для определения функции кислотности [2]. В кислотных средах индикаторы ионизуются таким же образом, как и реагирующие вещества. В качестве индикаторов подбираются вещества, не реагирующие в данной среде и у которых ионизированная форма четко отличается по окраске от неионизированной формы, что позволяет оптическим методом определить c_B и c_{BH^+}. Зная pK_B индикатора и измерив c_B и c_{BH^+}, вычисляют функцию кислотности среды по уравнению (3).

В качестве стандартного состояния для функции кислотности выбирается очень разбавленный водный раствор кислоты, когда коэффициенты ак-

тивности f_B и f_{BH^+} равны единице, а активность водородных ионов равна концентрации гидроксоний-ионов H_3O^+. В этом случае $H_0 = pH$.

Для определения pK наиболее сильного индикатора, ионизирующегося даже в очень разбавленных растворах кислоты, в уравнении (2) активности заменяются концентрациями $c_{H_3O^+}$, c_B и c_{BH^+}. pK более слабого индикатора, например D, определяют из разности между H_0 среды, определенной при помощи предыдущего индикатора, и c_D/c_{DH^+}.

В концентрированных водных растворах сильных кислот донорами протонов могут быть и молекулы недиссоциированной кислоты HA и гидроксоний-ионы H_3O^+, находящиеся в равновесии друг с другом:

$$HA + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^-. \tag{4}$$

Ионизацию вещества B можно выразить двумя путями:

$$B + H_3O^+ \rightleftarrows BH^+ + H_2O; \tag{5}$$

$$B + HA \rightleftarrows BH^+ + A^-. \tag{6}$$

Если представить ионизацию B по (5) или (6), то функция кислотности H_0 выражается так:

$$H_0 = -\lg \frac{a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}} \frac{f_B}{f_{BH^+}} = -\lg \frac{c_{H_3O^+}}{a_{H_2O}} f_{H_3O^+} \frac{f_B}{f_{BH^+}}; \tag{7}$$

$$H_0 = \lg K_4 - \lg \frac{a_{HA}}{a_{A^-}} \frac{f_B}{f_{BH^+}}, \tag{8}$$

где K_4 — константа ионизации кислоты

$$K_4 = \frac{a_{HA}\, a_{H_2O}}{a_{A^-}\, a_{H_3O^+}}. \tag{9}$$

Изучая функцию кислотности концентрированных растворов серной кислоты в воде, Тафт [3] показал, что в интервале концентраций от 83 до 99,8% H_2SO_4 коэффициенты активностей H_3O^+, H_2SO_4, H_2O и HSO^-_4 постоянны, а H_0 определяется отношением концентраций кислот к их сопряженным основаниям:

$$H_0 = -6{,}66 - \lg \frac{X_{H_3O^+}}{X_{H_2O}}$$

или (10)

$$H_0 = -8{,}36 - \lg \frac{X_{H_2SO_4}}{X_{HSO_4^-}}.$$

В данном случае под $X_{H_2SO_4}$ подразумевают молярную долю свободной недиссоциированной кислоты. Для определения H_0 более разбавленных растворов H_2SO_4 уравнения (10) не применимы, так как они не учитывают изменения коэффициентов активностей.

В настоящей работе измерялись функции кислотности водных растворов HBr от сильно разбавленных до 16,07 m (m — моляльность) и концентрированных водных растворов HCl (от 2,7 до 18,64 m). H_0 растворов HCl от разбавленных до 7 m были определены в работе Гамметта и Пауля [4].

Ввиду отсутствия каких-либо надежных сведений о концентрации недиссоциированной части c_{HA} таких сильных кислот, как хлористо- и бромистоводородная, в качестве стандартного состояния выберем такое, при котором K_4 равно единице. В сильно разбавленных водных растворах, когда $a_{H_2O} = 1$, a_{HA}, приравнивается квадрату концентрации всей титруемой кислоты HA.

Приняв $K_4 = 1$, из уравнения (8) получим следующие выражения для H_0:

$$H_0 = -\lg \frac{a_{HA}}{a_{A^-}} \frac{f_B}{f_{BH^+}} = -\lg \frac{a_{HA}}{c_{A^-}} \frac{f_B}{f_{BH^+} f_{A^-}} \qquad (11)$$

Из значений H_0 и $\lg \frac{a_{HA}}{c_{A^-}}$ представляется возможным определить величину $\frac{f_B}{f_{BH^+} f_{A^-}}$ при различных концентрациях кислоты.

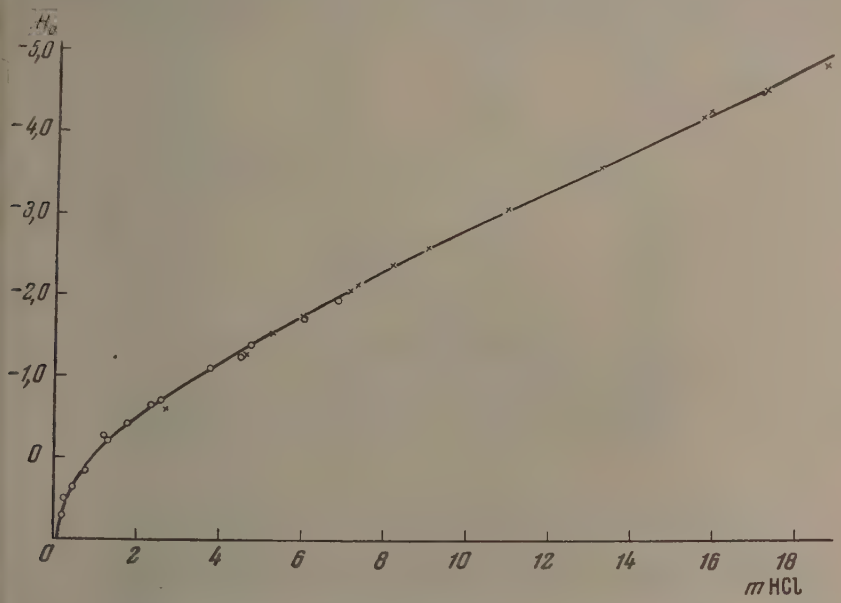


Рис. 1. Функция кислотности водных растворов HCl (точками обозначены данные Гаммета и Пауля)

Значения a_{HA} для водных растворов HCl и HBr различных концентраций могут быть определены из данных по э. д. с. или по упругостям паров галоидоводородов над этими кислотами. Очевидно, что концентрация анионов кислоты c_{A^-} равна разности между суммарной концентрацией кислоты m и концентрацией недиссоциированной части

$$m = c_{A^-} + c_{HA}.$$

Истинную концентрацию недиссоциированной части таких летучих кислот, как HCl и HBr, возможно оценить следующим образом. Предполагается, что по отношению к недиссоциированной части кислоты HA применим закон Рауля, т. е. что молярная доля X недиссоциированных молекул HCl и HBr в водных растворах указанных кислот равна отношению упругости галоидоводорода (p_{HCl}, p_{HBr}) над раствором кислоты к упругости насыщенного пара над жидким галоидоводородом при той же температуре (p^0_{HCl}, p^0_{HBr})

$$X = p_{HCl} / p^0_{HCl}.$$

Для вычисления числа молей недиссоциированной кислоты HA необходимо знать общее число молей в растворе. Диссоциация HCl и HBr в воде протекает без изменения числа молей. Если принять, что общее число молей в растворе равно сумме молей воды и кислоты согласно титруемому

составу раствора, концентрации недиссоциированных частей c_{HCl} и c_{HBr}, выраженные в моляльностях m, равны

$$\text{в } 0{,}56\, m\, HCl : c_{HCl} = 7{,}48 \cdot 10^{-5}\, m; \qquad \text{в } 18{,}28\, m\, HCl : c_{HCl} = 0{,}88\, m;$$
$$\text{в } 5{,}81\, m\, HBr : c_{HBr} = 1{,}9 \cdot 10^{-6}\, m; \qquad \text{в } 17{,}05\, m\, HBr : c_{HBr} = 3{,}8 \cdot 10^{-2}\, m.$$

В действительности приведенные выше концентрации являются завышенными, так как благодаря сольватации молекул и ионов в растворе общее число молекул меньше суммы молекул воды и кислоты, согласно молярному составу раствора*. Исходя из этого, при вычислении концентрации анионов в водных растворах HCl и HBr в интервале концентраций

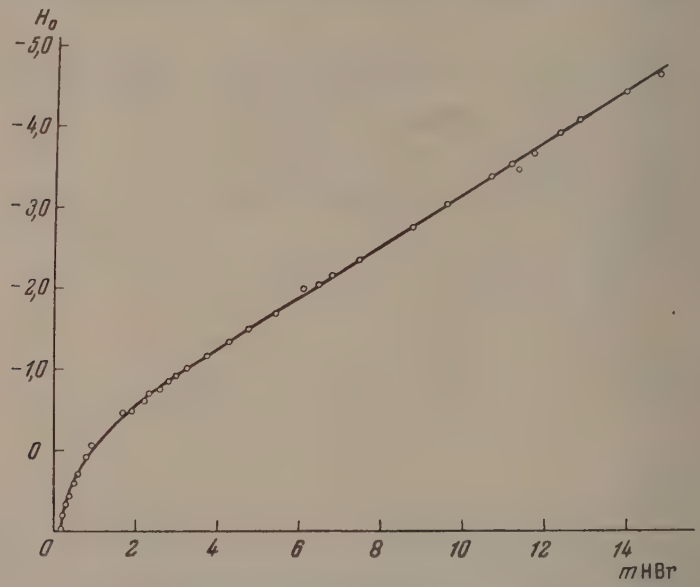


Рис. 2. Функция кислотности водных растворов HBr

от разбавленных вплоть до 18 m концентрацией недиссоциированной части кислоты можем пренебречь по сравнению с концентрацией анионов. За концентрацию анионов c_{A^-} можно принять концентрацию всей кислоты.

В табл. 1 и 2 и на рис. 1 и 2 представлены опытные значения H_0 водных растворов HCl и HBr, полученные индикаторным методом.

В табл. 3 и 4 сопоставлены функции кислотности со значениями $-\lg \frac{a_{HA}}{c_{A^-}}$ для различных концентраций хлористо- и бромистоводородной кислот. Как видно из этих таблиц, функция кислотности в пределах точности измерений равна величине $-\lg \frac{a_{HA}}{c_{A^-}}$.

Значения a_{HCl} при 25° С вычислены из средних коэффициентов $\gamma^{\pm}$ для растворов соляной кислоты, приведенных в книге Гарнеда и Гаммера [7]. Значения a_{HBr} при 25° С до 1 m концентрации вычислены из $\gamma^{\pm}$, взятых из той же книги [7]. Величины a_{HBr} для 2 и 3 m растворов HBr вычислены из $\gamma^{\pm}$, приведенных в работе Гарнеда [8]. Для определения a_{HBr} более концентрированных растворов были использованы имеющиеся в литера-

* В последнее время появились работы, где оптическим путем показано наличие недиссоциированного HCl в концентрированных растворах соляной кислоты [5, 6].

Таблица 1

Функции кислотности концентрированных водных растворов HCl

% кислоты	Моляльность, m	$\lg \frac{c_B}{c_{BH^+}}$	H_0
Индикатор: 5-хлор-2-нитроанилин, $pK = -1,4$			
8,9	2,679	0,81	—0,59
14,36	4,598	0,11	—1,29
16,14	5,277	—0,144	—1,54
17,98	6,014	—0,378	—1,78
20,69	7,155	—0,70	—2,1
22,87	8,133	—1,0	—2,4
Индикатор: 2,4-дихлор-6-нитроанилин, $pK = -3,25$			
20,866	7,24	1,1	—2,15
24,71	9,00	0,62	—2,63
28,52	10,94	0,14	—3,11
32,39	13,14	—0,38	—3,63
36,29	15,62	—1,0	—4,25
Индикатор: 2,4-динитроанилин, $pK = -4,50$			
32,42	13,157	0,88	—3,62
36,566	15,809	0,17	—4,33
38,528	17,189	—0,11	—4,61
40,466	18,642	—0,40	—4,90

уре данные по упругости HBr над растворами бромистоводородной кислоты от 32% (5,81 m) до 58% (17,05 m) [9].

Активность недиссоциированной части кислоты пропорциональна упругости HBr

$$a_{HBr} = kp_{HBr}. \tag{12}$$

Коэффициент пропорциональности k может быть найден, если для какой-либо концентрации известны a_{HBr} из измерений э. д. с. и p_{HBr}. К сожалению, в литературе нет достоверных данных по a_{HBr} таких концентраций, для которых известны p_{HBr}.

В связи с тем, что для растворов HBr до 3 m (для которых известны a_{HBr})

$$H_0 = -\lg \frac{a_{HA}}{c_{A^-}}, \tag{13}$$

мы приняли, что это равенство справедливо также для 6,36 m HBr, для которой известно p_{HBr}, и определили a_{HBr} для этой концентрации кислоты. Из уравнения (12) было найдено значение k, при помощи которого из p_{HBr} вычислены a_{HBr} для более концентрированных растворов (до 15,73 m). Из табл. 4 видно, что и для растворов выше 3,0 m HBr функция кислотности численно равна отрицательному логарифму a_{HBr}/c_{Br^-}. Наблюдающееся отклонение от этого равенства для 15,73 m HBr, повидимому, связано с неточным определением H_0. Функция кислотности может быть вычислена также из уравнения (7), если известны $a_{H_3O^+}$ и a_{H_2O} для различных концентраций кислоты. Активность воды a_{H_2O} определяется

Таблица 2

Функции кислотности водных растворов HBr

% кислоты по весу	Моляльность, m	$\lg \frac{c_B}{c_{BH^+}}$	H_0
Индикатор-п-нитроанилин, $pK = 1,11$			
0,275	0,0334	0,45	1,56
0,535	0,0665	0,23	1,34
0,786	0,0979	0,04	1,15
1,027	0,128	—0,07	1,04
1,26	0,158	—0,16	0,95
1,488	0,187	—0,24	0,87
1,703	0,214	—0,34	0,77
1,909	0,240	—0,39	0,72
2,15	0,271	—0,46	0,65
2,378	0,300	—0,48	0,63
2,65	0,336	—0,54	0,57
2,90	0,369	—0,56	0,55
3,148	0,401	—0,61	0,50
3,38	0,43	—0,65	0,46
3,59	0,461	—0,69	0,42
3,94	0.507	—0,72	0,39
4,26	0,550	—0,77	0,34
4,72	0,613	—0,82	0,29
Индикатор: о-нитроанилин $pK = -0,17$			
1,895	0,231	0,83	0,66
4,56	0,590	0,39	0,22
5,81	0,763	0,25	0,08
7,05	0,938	0,13	—0,04
8,18	1,100	0,04	—0,13
9,56	1,307	—0,06	—0,23
11,44	1,597	—0,2	—0,37
13,26	1,890	—0,32	—0,49
14,94	2,171	—0,44	—0,61
17,09	2,548	—0,58	—0,75
19,397	2,974	—0,72	—0,89
Индикатор: 5-хлор-2-нитроанилин, $pK = -1,40$			
8,01	1,075	1,29	—0,11
12,02	1,688	0,96	—0,44
15,64	2,292	0,72	—0,68
18,52	2,808	0,56	—0,84
20,83	3,251	0,41	—0,99
23,17	3,727	0,26	—1,14
25,62	4,256	0,08	—1,32
27,83	4,765	—0,08	—1,48
30,43	5,405	—0,28	—1,68
33,05	6,101	—0,58	—1,98
35,58	6,816	—0,74	—2,14
Индикатор: 2,4-дихлор-6-нитроанилин, $pK = -3,15$			
34,26	6,440	1,13	—2,02
37,63	7,456	0,785	—2,37
41,27	8,774	0,43	—2,72
43,70	9,592	0,14	—3,01
45,94	10,502	—0,145	—3,29
47,4	11,17	—0,36	—3,51
Индикатор: 2,4-динитроанилин, $pK = -4,32$			
46,2	10,64	0,97	—3,35
47,77	11,301	0,86	—3,46
48,57	11,679	0,66	—3,66
49,95	12,331	0,42	—3,90
50,92	12,817	0,27	—4,05
52,404	13,404	0,09	—4,23
53,08	13,977	—0,07	—4,39
54,41	14,747	—0,3	—4,62
56,52	16,066	—0,54	—4,86

как отношение упругости водяного пара над кислотой p_{H_2O} к насыщенной упругости водяного пара $p^0_{H_2O}$ при той же температуре

$$a_{H_2O} = \frac{p_{H_2O}}{p^0_{H_2O}}.$$

Значения p_{H_2O} для растворов HBr и HCl взяты из справочника [9]. Взамен концентрации гидроксоний-ионов $c_{H_3O^+}$ можно пользоваться общей концентрацией кислоты в растворе, так как концентрацией c_{HA} можно пренебречь. При замене $a_{H_3O^+}$ через $c_{H_3O^+} f_{H_3O^+}$ функция кислотности выражается так:

$$H_0 = -\lg \frac{c_{H_3O^+}}{a_{H_2O}} f_{H_3O^+} \frac{f_B}{f_{BH^+}}.$$

Из H_0 и $\lg \frac{c_{H_3O^+}}{a_{H_2O}}$ определены значения $\lg f_{H_3O^+} \frac{f_B}{f_{BH^+}}$ для различных концентраций HCl и HBr.

Таблица 3

Сопоставление опытных значений H_0 с вычисленными для растворов соляной кислоты

Моляльность, m	$\lg a_{\pm}$	$\lg a_{HCl} = 2 \lg a_{\pm}$	$-\lg \frac{a_{HCl}}{C_{Cl^-}}$	H_0	a_{H_2O}	$\lg \frac{C_{H_3O^+}}{a_{H_2O}}$	$\lg \frac{f_B}{f_{BH^+} f_{Cl^-}}$	$\lg f_{H_3O^+} \frac{f_B}{f_{BH^+}}$
0,0001	—4,005	—8,010	+4,010	4,005			—	—
0,0002	—3,706	—7,412	3,713	3,706			—	—
0,0005	—3,311	—6,622	3,321	3,311			—	—
0,001	—3,015	—6,030	3,030	3,015			—	—
0,002	—2,721	—5,442	2,743	2,72			—	—
0,005	—2,333	—4,666	2,365	2,33			—	—
0,01	—2,043	—4,086	2,086	2,04			+0,05	—
0,02	—1,757	—3,514	1,815	1,8			+0,02	—
0,05	—1,380	—2,760	1,459	1,39			+0,07	—
0,1	—1,10	—2,2	1,20	1,05			+0,15	—
0,2	—0,814	—1,628	0,927	0,69			+0,24	—
0,5	—0,421	—0,842	0,541	0,28			+0,26	—
1,0	—0,092	—0,184	0,184	—0,07			+0,25	—
1,5	0,128	0,256	—0,080	—0,32			+0,24	—
2,0	0,305	0,61	—0,299	—0,5	0,905	0,34	+0,2	0,16
3,0	0,589	1,181	—0,701	—0,83	0,845	0,55	+0,13	0,28
4,0	0,841	1,681	—1,080	—1,15	0,785	0,72	+0,07	0,43
5,0	1,070	2,140	—1,441	—1,48	0,722	0,84	+0,04	0,64
6,0	1,284	2,568	—1,790	—1,77	0,665	0,96	—0,02	0,81
7,0	1,485	2,970	—2,125	—2,06	0,584	1,08	—0,06	0,98
8,0	1,674	3,348	—2,445	—2,36	0,513	1,19	—0,08	1,17
9,0	1,853	3,706	—2,752	—2,63	0,458	1,29	—0,12	1,34
10,0	2,021	4,042	—3,042	—2,88	0,403	1,40	—0,16	1,48
11,0	2,178	4,356	—3,315	—3,11	0,355	1,49	—0,20	1,62
12,0	2,325	4,650	—3,571	—3,37	0,310	1,57	—0,20	1,80
13,0	2,462	2,924	—3,810	—3,60	0,265	1,69	—0,21	1,91
14,0	2,590	5,180	—4,034	—3,86	0,230	1,79	—0,17	2,07
15,0	2,709	5,418	—4,232	—4,10	0,200	1,88	—0,13	2,22
16,0	2,822	5,644	—4,44	—4,35	0,171	1,97	—0,09	2,38

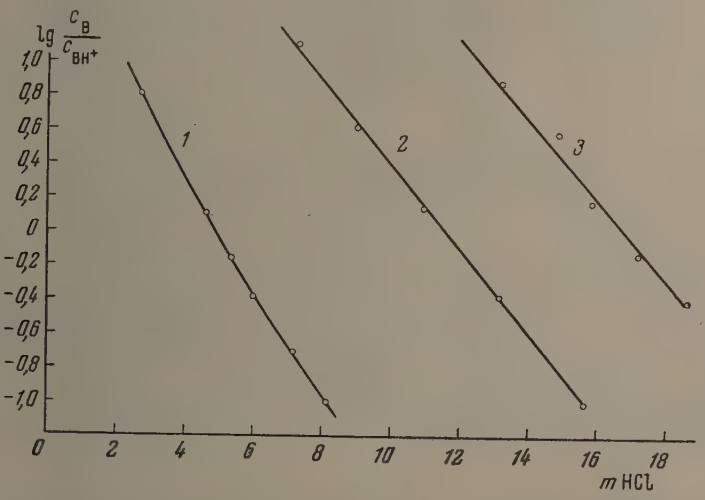


Рис. 3. Зависимость $\lg \frac{c_B}{c_{BH^+}}$ индикаторов от концентрации HCl; индикаторы: *1*—5- хлор-2-нитроанилин, *2*—2, 4-дихлор -6-нитроанилин, *3*—2,4-динитроанилин

Таблица 4

Сопоставление опытных значений H_0 с вычисленными для растворов бромистоводородной кислоты

Моляльность m	p_{HBr} мм рт. ст.	H_0	$\lg a_{HBr}$	$-\lg\frac{a_{HBr}}{c_{Br^-}}$	$a_{H_2O}=\frac{p_{H_2O}}{p^\circ_{H_2O}}$	$\lg\frac{c_{H_3O^+}}{a_{H_2O}}$	$\lg\frac{f_B}{f_{BH^+}f_{Cl^-}}$	$\lg f_{H_3O^+}\frac{f_B}{f_{Bl}}$
0,001	—	3,03	—6,06	3,03	—	—	—	—
0,005	—	2,33	—4,66	2,36	—		—	—
0,01	—	2,04	—4,08	2,08	—		—	—
0,02	—	1,75	—3,51	1,81	—	—	—	
0,05	—	1,45	—2,76	1,45	—	—	0	—
0,1	—	1,14	—2,19	1,19	—	—	0,05	—
0,2	—	0,82	—1,61	0,91	—	—	0,09	
0,5	—	0,40	—0,81	0,5	—	—	0,1	—
1,0	—	—0,07	+0,12	—0,12	—	—	0,05	—
2,0	—	—0,55	0,74	—0,44	—	—	0,11	—
3,0	—	—0,92	1,4	—0,92	—	—	0	—
5,81	0,0016	—1,81	2,65	—1,89	—	—	—0,09	
6,36	0,0022	—1,99	2,79	—1,99	—	—	0	—
6,95	0,0033	—2,13	2,97	—2,13	—	—	0	—
7,57	0,0061	—2,37	3,23	—2,35	—	—	0,02	—
8,24	0,011	—2,58	3,49	—2,57	—	—	0	—
8,95	0,023	—2,80	3,81	—2,86	—	—	+0,06	-
9,71	0,048	—3,04	4,13	—3,14	—	—	0,1	—
10,53	—	—3,30	4,39	—3,37	—	—	0,07	—
11,41	0,13	—3,57	4,56	—3,50	0,346	1,52	0,07	2,05
12,36	0,37	—3,88	5,02	—3,93	0,257	1,68	0,05	2,20
13,38	1,1	—4,22	5,45	—4,32	0,19	1,85	0,1	2,37
14,51	3,2	—4,57	5,95	—4,79	0,139	2,02	0,22	2,55
15,73	9,3	—4,85	6,42	—5,22	0,101	2,19	0,37	2,66

Как видно из табл. 3 и 4, $f_{H_3O^+}\frac{f_B}{f_{BH^+}}$ резко возрастает с ростом концентрации кислот. В то же время $\frac{f_B}{f_{BH^+}f_{Cl^-}}$ и $\frac{f_B}{f_{BH^+}f_{Br^-}}$ почти не изменяются с изменением концентрации и равны единице (в пределах точности измерений). Поделив $f_{H_3O^+}\frac{f_B}{f_{BH^+}}$ на $\frac{f_B}{f_{BH^+}f_{A^-}}$, получаем величину $f_{H_3O^+}f_{Cl^-}$. Выясним связь между определенными таким образом значениями $f_{H_3O^+}f_{Cl^-}$ для различных концентраций кислоты со значениями средних коэффициентов активности $\gamma^{\pm}$, определяемым и из э. д. с. или упругости пара.

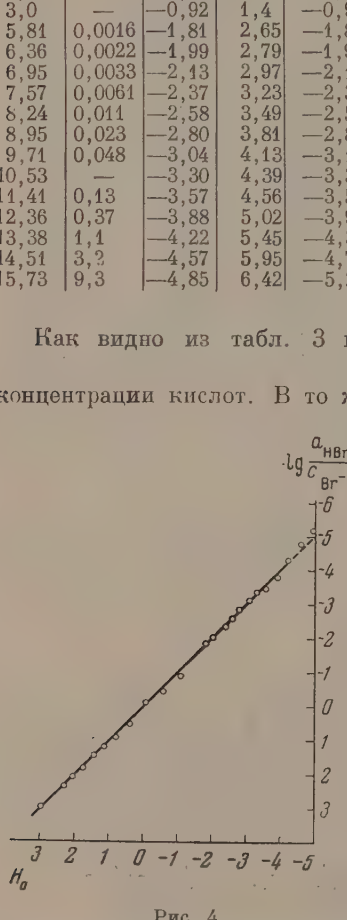


Рис. 4

Дело в том, что согласно Г. Льюис [10] активность недиссоциированной части a_{HA} (определяемая из э. д. с. или упругости пара) выражают как квадрат средней ионной активности

$$a_{HA} = a_{\pm}^2 \text{ и } \gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m}.$$

В сильно разбавленных водных растворах $a_{\pm} = c_{H_3O^+} = c_{A^-}$. Мы же приняли константу равновесия K_a равной единице и в этом случае $a_{HA} = \frac{a_{H_3O^+}a_{A^-}}{a_{H_2O}}$.

з этого следует, что $\gamma_{\pm}^2 = \frac{f_{H_3O^+} f_{A^-}}{a_{H_2O}}$. Для водных растворов HCl и HBr лоть до 15—17m, H_0 численно равно обратному логарифму отношения $\frac{H A}{A^-}$, откуда вытекает, что $\frac{f_B}{f_{BH^+} f_{A^-}} = 1$. Последнее обстоятельство на примере растворов HBr наглядно иллюстрируется рис. 4.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФУНКЦИИ КИСЛОТНОСТИ

Концентрированные растворы соляной и бромистоводородной кислот готовились насыщением воды необходимым количеством газообразных HCl HBr в специальных вакуумных оптических кюветах из кварца. Газообразный HCl готовился путем обезвоживания концентрированной соляной

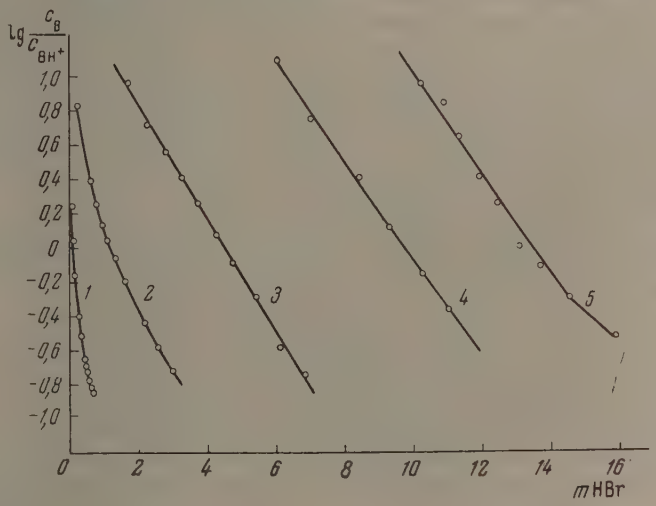


Рис. 5. Зависимость $\lg \frac{c_B}{c_{BH^+}}$ индикаторов от концентрации HBr; индикаторы: *1* — п-нитроанилин, *2* — о-нитроанилин, *3*—5-хлор-2-нитроанилин, *4*—2,4-дихлор-6-нитроанилин; *5*—2,4-динитроанилин

ислоты концентрированной серной кислотой согласно методике, рекоендованной в литературе [11]. Газообразный HBr получался при воздейвии жидкого брома на тетралин или декалин [11], очищался от примесей ропусканием через ловушки с жидким тетралином и через трубки, заполнные антраценом.

Полученные газы вымораживались в ловушках, охлаждаемых жидким здухом, и для очистки от следов влаги или других примесей по нескольу раз переморaживались из ловушек, помещенных в охлажденный спирт. чищенные газы хранились в стеклянных колбах.

Для определения функции кислотности применялись следующие индиаторы: п-нитроанилин, о-нитроанилин, 5-хлор-2-нитроанилин, 2,4-диор-6-нитроанилин, 2,4-динитроанилин. Индикаторы очищались путем рекристаллизации. Их точки плавления соответствовали литературным нным.

Концентрации неионизированных форм индикаторов c_B (окрашенных) ионизированных c_{BH^+} измерялись на спектрофотометре СФ-4. Концентции индикаторов были порядка 10^{-4}—10^{-6} *молей/л*. Для всех индикаторов ли сняты градуировочные кривые (зависимости оптической плотности от

концентрации индикаторов). В упомянутом интервале концентраций дл применённых индикаторов оказался справедливым закон Ламберта-Беер 5-хлор-2-нитроанилин был использован в качестве индикатора впервы Измерения производились следующим образом. Одна из кювет заполнялас водным раствором индикатора, вторая — таким же весовым количество дестиллированной воды. Из кювет откачивался воздух, и они снова взв шивались для точного определения количества содержащейся в них вод Первая и вторая кюветы насыщались одинаковым количеством галоидов дорода (HCl или HBr) из колбы известного объема. Для точного опред ления количества впущенного галоидоводорода кюветы снова взвешив лись. Затем снимался спектр индикатора в растворе кислоты с цел определения концентраций ионизированной и неионизированной фор Обычно с раствором одного индикатора проводилось 6—10 нас щений HCl или HBr до полного обесцвечивания раствора. При расче концентраций c_B и c_{BH^+} учитывалось разбавление раствора индикатора счет растворения галоидоводорода. При определении H_0 разбавленных ра творов HBr в кювету с водным раствором индикатора и во вторую кю вету, содержащую дестиллированную воду, добавлялись точно одинак вые количества раствора бромистоводородной кислоты. Функция кисло ности растворов HBr определялась при 25° С в термостатированных кю ветах. Функция кислотности растворов HCl измерялась при комнатн температуре, которая колебалась от 22 до 26° С.

На рис. 3 и 5 представлены зависимости $\lg \frac{c_B}{c_{BH^+}}$ индикаторов от м ляльностей HCl и HBr.

ВЫВОДЫ

1. Измерены значения функции кислотности водных растворов HB в интервале концентраций от 0,275 до 56,52% (весовых).

2. Измерены значения функции кислотности концентрированных во ных растворов HCl в интервале концентраций от 8,9 до 40,47% (весовых

3. Для водных растворов HCl и HBr вплоть до 16—17 m функции кисло ности H_0 численно равны отрицательному логарифму отношения $\frac{a_{HA}}{c_{A^-}}$, г a_{HA} — активность кислоты определяемая из э. д. с. или упругости пар c_{A^-} — концентрация галоид-ионов.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
10.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, N. Y, 1940.
2. L. P. Hammett, A. J. Deyrup, Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 2721, 193
3. N. C. Deno, R. W. Taft, Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 244, 1954.
4. L. P. Hammett, M. A. Paul, Journ. Amer. Chem. Soc., 56, 827, 193
5. Г. С. Каретников, Журн. физ. химии, 28, 1331, 1954.
6. L. Ochs, J. Gueron, M. Magat, Journ. de phys. et rad., 1, 85, 1940.
7. Гарнед и Гаммер, Физическая химия растворов электролитов, М., ИИ 1952.
8. H. S. Harned, Journ. Amer. Chem. Soc., 51, 416, 1929.
9. Справочник химика, т. III, Госхимиздат, 1952.
10. Г. Льюис и Рендалл, Химическая термодинамика, ОНТИ, 1936.
11. Неорганические синтезы, Сборник I, ИИЛ, М., 1951, стр. 144—146.

ИНДУЦИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОКИСИ УГЛЕРОДА

Ф. И. Дубовицкий и М. Ф Кузьмина

Химическая индукция представляет собой крайне интересное в теоре-ическом и практическом отношении явление, которое до последнего вре-ени остается весьма мало изученным.

Классические работы по индуцированному окислению Вант-Гоффа, Гоппе-Зей-ера, А. Н. Баха, Н. А. Шилова показали, что значительное количество трудноокис-яемого вещества А (неокисляемого самостоятельно в условиях опыта) может быть кислено при совместной реакции с легкоокисляемым веществом И (индуктором). ак, по теории Гоппе-Зейлера [1] индуктор И окисляется по схеме $И + O_2 =$ $= ИО + O$ с образованием свободного активного атома кислорода, который окисляет кцептор А по схеме $A + O = AO$. После этой теории, на основании тщательного раз-ора опытов Гоппе-Зейлера и личных наблюдений, А. Н. Бах [2] дал теорию инду-ированного окисления, согласно которой легкоокисляемое вещество И, реагируя O_2, образует перекись, содержащую активный кислород и обладающую большой окис-ительной энергией. Эти перекиси, воздействуя активным атомом кислорода на трудно-кисляемое вещество, окисляют его в конечный продукт по схеме $A + O = AO$. Н. А. Шилов [3] считает, что «явления химической индукции представляют не что иное, ак вовлечение в реакцию тех промежуточных продуктов, которые по своей неустой-ивости или малой концентрации, в большинстве случаев, не могут быть выделены в вободном состоянии». Н. Н. Семенов [4] показал, исходя из экспериментальных и еоретических соображений, что такое, казалось бы, легкоокисляемое вещество, как ары фосфора, не присоединяет к себе непосредственно кислорода при соударении P_4 O_2.

Это непосредственно следует из тех фактов, что при давлениях кислорода ниже ижнего предела p_1 и выше верхнего p_2 пары фосфора, фосфина и другие легкоокисля-мые вещества совершенно не обнаруживают признаков окисления.

Для объяснения этих явлений Н. Н. Семеновым была выдвинута теория развет-ляющихся цепей. Химический смысл этой теории заключается в следующем: сами по ебе молекулы P_4, PH_3, которые будем обозначать через В, очень трудно окисляемы. однако если единичный акт окисления все же произошел, то первичным продуктом вляется легкоокисляемое вещество X, которое при своем дальнейшем окислении ин-уцированно окисляет В, создавая вновь молекулу X, и т. д.

Таким образом первичный акт окисления вызывает длинную цепь превращения ещества по схеме:

$$\begin{array}{ccc} B + O = BO & & P_4 + O = P_4O \\ BO + O_2 = BO_2 + O & \text{или} & P_4O + O_2 = P_4O_2 + O \\ B + O = BO & & P_4 + O = P_4O \\ \text{и т. д.} & & \text{и т. д.} \end{array}$$

Именно в этих и подобных случаях наблюдается индуцированная реакция с боль-ним фактором индукции. В самом деле, если примешать ничтожное количество веще-тва, которое, реагируя с основным компонентом, даст начальный центр, то этот центр ызовет длинную цепь основной реакции. Так, примесь следов паров Na заставляет нергично реагировать $H_2 + Cl_2$ в темноте.

Это происходит потому, что при реакции $Na + Cl_2 = NaCl + Cl$ возникает атом l, начинающий собою цепь образования HCl. Фактор индукции HCl/Na достигает десь 1000.

Сопряженное и индуцированное окисление двух горючих в газовой азе до сего времени не являлось предметом исследования. Эта задача и ыла поставлена в настоящей работе.

В качестве объекта исследования было выбрано окисление окиси угле-рода (CO) в присутствии следов фосфина.

МЕТОД И РЕЗУЛЬТАТЫ НАБЛЮДЕНИЙ

Описание установки. Результаты нашего исследования получены на установке, представленной на рис. 1.

В колбах *1*, *2* и *3* приготовлялась смесь $2CO + O_2 + \%\ PH_3$ (% PH_3 был различным), *4* — перепускной сосуд. Реакционный кварцевый сосуд *6* имел объем $V = 45\ см^3$. U-образная трубка *7* служила объемом, в котором вымораживали продукты реакции, и в то же время буферным объемом, из которого мог подтекать газ, содержащий PH_3. Продукты реакции и кинетика горения фиксировались мембранным манометром.

Большую трудность представляло приготовление самой смеси, так как при смешивании фосфина с кислородом всегда происходит взрыв. Во избежание этого мы поступали так: предварительно впущенный в колбу *8* PH_3 замораживали, а затем впускали в этот объем ранее приготовленную в колбе *5* смесь $2CO + O_2$ до нужного

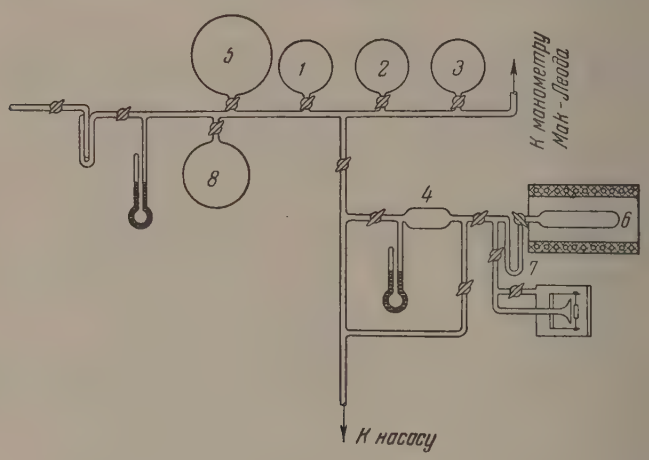


Рис. 1

давления. После опускания дьюара с жидким воздухом PH_3 медленно возгонялся, не достигая в объеме взрывной концентрации. Затем смесь из колбы, содержащей горючую смесь, впускалась в перепускной сосуд *4*, а затем перепускалась в реакционный сосуд *6*, находящийся в печи при заданной температуре.

Температура регулировалась терморегулятором с точностью 0,3—0,5°С и измерялась термопарой никель, нихром. Вспышка, возникающая при впуске смеси в реакционный сосуд, наблюдалась через окошечко в печи.

Нахождение пределов самовоспламенения смеси $2CO + O_2$. Чтобы заметить эффект действия фосфина при окислении окиси углерода CO, необходимо было найти пределы (верхний и нижний) самовоспламенения чистой смеси $2CO + O_2$ без фосфина, для которой известна область самовоспламенения из опытных данных А. В. Загулина [6] и других исследователей.

Таблица 1

p_1	p_2	$t°$, С
17	32	520
15	—	530
11	—	560
8	—	615

Для нахождения пределов самовоспламенения (особенно нижнего предела) реакционный сосуд тщательно откачивался до 10^{-4} и 10^{-5} *мм* рт. ст., что было необходимо, так как продукты реакции, адсорбируемые стенками сосуда, могли влиять на результаты измерений пределов.

Полученная область самовоспламенения CO изображена на рис. 2; табл. 1 дает цифровые данные, по которым построена кривая рис. 2. Мыс воспламенения в наших условиях лежит при температуре 510—515° C*.

Область самовоспламенения смеси в присутствии PH_3. Для изучения индуцирующего действия фосфина на окись углерода были приготовлены комбинированные смеси $2\,CO + O_2$ с различным процентным содержанием PH_3. Области самовоспламенения для стехиометрического состава $2CO + O_2$ в присутствии малых процентов (0,03; 0,07; 0,25) фосфина, определялись тем же методом, что и для чистого CO.

Таблица 2

p_1	p_2	$t°$, C	% PH_3 в смеси
—	90	216	0,03
8	53	200	
10	22	160	
3	—	230	0,25
—	104	250	
4	35	160	
6	23	136	

Полученные результаты даны в табл. 2 и на рис. 3.

Из кривых рис. 2 и 3 видно, что в присутствии фосфина область воспламенения сдвигается в сторону низких температур на 300—350°.

Чем больше процент PH_3 в смеси, тем больше смещается область в сторону низких температур. При низких температурах внутри области воспламенения нами измерялось выгорание CO, при этом оказалось, что выгорание было настолько мало, что его трудно было замерить в данных условиях опыта. В связи с этим возник вопрос: не горит ли в этих условиях только один фосфин?

Чтобы выяснить это, производился следующий опыт. Составлялась смесь, содержащая 0,5% PH_3, а вместо CO брался воздух, и исследовалось воспламенение этой смеси при всех прочих равных условиях опыта.

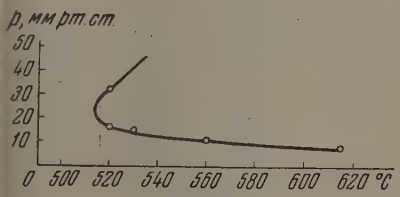


Рис. 2

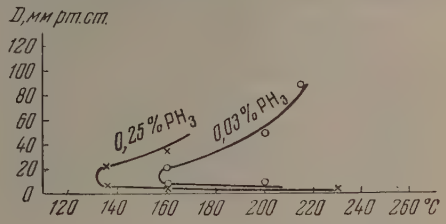


Рис. 3

Оказалось, что данная смесь совершенно не дает никаких вспышек при температурах ниже 350—400°C. Следовательно, можно утверждать, что PH_3 горит только совместно с окисью углерода и CO не является инертной при воспламенении смеси $2CO + O_2 + PH_3$**.

Область свечения (медленного горения CO). При нахождении пределов самовоспламенения смеси с фосфином было обнаружено явление длительного свечения (горения), которое появлялось спустя несколько секунд (время появления зависит от взятого давления в реакционном сосуде) после первичной вспышки.

Данное явление наблюдалось при температуре не ниже 385—390° C. При температуре ниже 385° свечения не было замечено.

Опыт производился следующим образом.

---

* Методом струи получаются повышенные результаты для критической температуры воспламенения смеси (600—520°C).

** Такой результат очевиден и из сопоставления с данными П. Я. Шантаровича [5], согласно которому в смесях, бедных фосфином, область воспламенения сдвигается в сторону высоких температур.

Смесь, содержащая небольшой процент фосфина, впускалась в реакционный сосуд, находящийся при заданной температуре.

При впуске смеси появлялась вспышка, а через несколько секунд возникало свечение. Было замечено, что это свечение непродолжительно. Если же соединить реакционный объем с ловушкой, погруженной в жидкий воздух, то свечение длится в течение часа; при этом происходит заметное выгорание CO. Продукты реакции конденсировались в U-образной трубке, погруженной в жидкий воздух в течение всего времени свечения. Кроме того, после исчезновения свечения оставшаяся смесь в реакционном сосуде откачивалась через эту же U-образную трубку. После этого измерялось при помощи ртутного и мембранного манометра количество образовавшейся углекислоты и определялось количество выгоревшей смеси. Выгорание реагирующей смеси, измеренное для двух составов, приведено в табл. 3. Здесь p_0 — приведенное давление в реакционном сосуде к 0° C; p_{0CO_2} — количество миллиметров ртутного столба образовавшегося CO_2, приведенных также к 0° C. Из данных таблицы видно, что наибольший процент выгорания смеси составляет 63,7, причем он уменьшается при уменьшении процентного содержания PH_3. При дальнейшем исследовании явления длительного свечения мы установили, что свечение имеет вполне определенную область (верхний и нижний пределы), по виду аналогичную области самовоспламенения чистой смеси (рис. 4, кривая *1*).

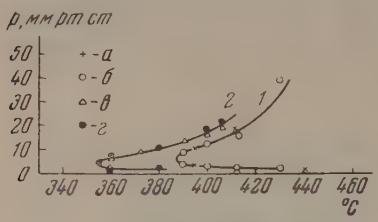


Рис. 4. *1*, *а* — 0,03% PH_3; *б* — 0,07% PH_3; *2*, *b* — 0,03% PH_3; *г* — 0,07% PH_3

Таблица 3

Для 0,07% PH_3				Для 0,03% PH_3			
p_0, *мм* рт. ст.	p_{CO_2} *мм* рт. ст.	$t°$ C	% выгорания	p_0, *мм* рт. ст.	p_{CO_2}, *мм* рт. ст.	$t°$ C	% выгорания
3,06	1,30	440	63,7	3,11	1,12	430	54
3,11	1,24	430	59,9	3,12	0,96	418	46,1
3,12	1,23	418	59,1	—	—	—	—

Области свечения были сняты для двух процентных составов фосфина (0,03 и 0,07). (Численные значения этих опытов приведены в табл. 4.)

Существенно было выяснить — почему свечение при реакции прекращается быстрее, если реакционный сосуд отъединен от ловушки с жидким воздухом. Это могло происходить по двум причинам: 1) либо из-за того, что продукты реакции (отравляющие реакцию) удаляются из реакционного объема, 2) либо из холодной части в реакционный объем диффундирует фосфин, поддерживая таким образом длительное свечение (горение CO).

Последнее наиболее вероятно, так как в наших опытах в ловушке, погруженной в жидкий воздух, находилась смесь $CO + O_2 + PH_3$*. Для решения этого вопроса были поставлены следующие опыты:

1. Ловушка *7* наполнялась воздухом (без фосфина) до того же давления, что и реакционный сосуд с горючей смесью; тогда при соединении реакционного объема с ловушкой длительного свечения не происходило.

* При температуре жидкого воздуха упругость насыщенных паров фосфина почти в два раза превышает парциальное давление PH_3, содержащегося в реагирующей смеси $2CO + O_2 + 0{,}07\%\ PH_3$.

2. Ловушка заполнялась воздухом, содержащим фосфин, при соединении реакционного сосуда с ловушкой появлялось длительное свечение.

Таким образом можно утверждать, что и воспламенение, и длительное свечение связаны с наличием фосфина в реагирующей смеси. В наших опытах при первой вспышке, когда выгорает бо́льшая часть примешанного фосфина, оставшийся PH_3, хотя и в меньшем количестве, чем 0,03% (начальный процент примеси PH_3), способен поддерживать медленное горение CO, но если в реакционный сосуд не поступает фосфин (при закрытом кране к ловушке), то оставшийся PH_3 быстро расходуется до конца и свечение исчезает.

Таблица 4

p_1	p_2	$t°$ C	% PH_3
2	39	430	0,03
2,5	16	412	
3	12,5	400	
4	9	390	
1,5	—	440	0,07
2,5	17	412	
3,5	10	395	

Если реакционный сосуд соединен с резервуаром, содержащим фосфин, то свечение длительно поддерживается, приводя к значительным выгораниям смеси.

Из данных табл. 3 можно приблизительно оценить коэффициент индукции I, т. е. отношение числа прореагировавших молекул CO к числу молекул содержавшегося в смеси фосфина. В нашем случае $I = 1000$.

Первоначально мы полагали, что, быть может, продукты реакции при окислении фосфина катализируют реакцию. С этой целью проведен был такой опыт.

Сконденсированные продукты реакции впускались в реакционный объем, предварительно откачанный, затем добавлялась туда чистая смесь $2CO + O_2$, не содержащая фосфина, оказалось, что ни воспламенения, ни медленного горения не наблюдается.

Таблица 5

p_1	p_2	$t°$ C	% PH_3
—	19	406	0,03
—	16,5	400	
—	13	390	
2,5	—	380	
—	9	372	
3	6	360	
—	21	406	0,07
—	18	400	
2	10,5	380	
—	7,0	360	
5	—	355	

Кроме того, катализ продуктами реакции не мог бы объяснить, почему при закрытом сосуде свечение быстро исчезает, а при присоединении реакционного сосуда к ловушке с жидким воздухом свечение наблюдается.

Область потухания свечения. В связи с наличием области свечения интересно было выяснить, какова критическая температура затухания данного свечения. Для этого брались давления смеси, примерно соответствующие пределам появления свечения. При впуске смеси в реакционный объем фиксировалась температура, соответствующая появлению свечения, и печь выключалась. По мере остывания сосуда свечение ослабевало и, наконец, при некоторой температуре исчезало совсем. Оказалось, что существует область потухания, идущая параллельно области свечения, но сдвинутая в сторону низких температур на 30°.

Были сняты две области потухания для различных процентных составов PH_3 в смеси (0,03 и 0,07). Результаты этих наблюдений приведены в табл. 5 и на рис. 4, кривая *2*.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании изложенного можно считать прежде всего установленным, что окись углерода облегчает воспламенение фосфина. В то время как 0,03% фосфина, примешанных к смеси азота и кислорода, не дают

воспламенения при температурах ниже 350—400°, в смеси же кислорода, окиси углерода и фосфина при той же концентрации смесь воспламеняется при температурах, значительно более низких (табл. 2). В терминах цепной теории мы должны отсюда заключить, что наличие CO увеличивает вероятность разветвления цепей окисления фосфина.

Возможная цепная схема окисления фосфина может быть написана так:

$$\left.\begin{array}{l} 1.\ O + PH_3 = H_3PO \\ 2.\ H_2PO + O_2 = H_3PO_2 + O \end{array}\right\} \text{— основная цепь.}$$

$$\left.\begin{array}{l} 3.\ H_3PO_2 + O_2 = H_3PO_4 \\ 4.\ O + O_2 + M = O_3 + M \\ 5.\ O + \text{стенка} = {}^1/_2\, O_2 \end{array}\right\} \text{— обрыв, где M — любая частица.}$$

$$6.\ H_3PO_2 + O_2 = H_3PO_3 + O \text{ — разветвление.}$$

Начальные центры O могут появляться в результате реакции $H_3P + O_2 = H_3PO + O$. Количество их, естественно, будет ничтожно мало и реакция пойдет только при условии, что разветвления будут преобладать над обрывом цепей. В этом случае процесс будет нарастать лавинообразно, и достаточно небольшого числа активных центров, чтобы реакция дошла до конца. Это будет иметь место только в случае, если $\delta > \beta$; если $\beta > \delta$ то реакция практически не идет. Как известно, при этом теоретически удается объяснить характерную область воспламенения, имеющую место в газовых окислительных реакциях, в частности и в случае фосфина.

Для смеси фосфина с кислородом области воспламенения были найдены П. С. Шантаровичем [5]. Из его данных следует: чем меньше концентрация фосфина, тем больше сдвигается область воспламенения в сторону высоких температур.

Область реакции окисления ограничена верхним пределом давления смеси p_2 и нижним — p_1. Исключая мыс области воспламенения, верхний предел определяется только обрывом цепей в объеме согласно реакции 4; нижний предел определяется только обрывом цепей на стенках (реакция 5). Для простоты, рассмотрим теоретически вопрос только о верхнем пределе.

Вероятность разветвления на данном звене, очевидно, равна отношению скорости реакции 6, к скоростям реакций 3 и 6, т. е.

$$\delta = \frac{k_6 (O_2)}{k_3 (O_2) + k_6 (O_2)} = \frac{k_6}{k_3 + k_6},$$

Вероятность обрыва равна отношению скорости реакции 4 к скорости реакции 1

$$\beta = \frac{k_4 (O_2)(M)}{k_1 (PH_3)}.$$

Воспламенение возможно лишь при условии, что $\delta \geqslant \beta$, т. е.

$$\frac{k_6}{k_3 + k_6} \geqslant \frac{k_4 (O_2)(M)}{k_1 (PH_3)},$$

или (так как M равно общему давлению p)

$$p \leqslant \frac{k_6}{k_6 + k_3} \frac{k_1 (PH_3)}{k_4 (O_2)},$$

отсюда верхний предел

$$p_2 = \frac{k_6}{k_3 + k_6} \frac{k_1 (PH_3)}{k_4 (O_2)}.$$

Величина $\frac{k_6}{k_3+k_6}\frac{k_1}{k_4}$ растет с температурой приблизительно по закону $ae^{-(E/RT)}$, тогда

$$p_2 = ae^{-E/RT}\frac{(PH_3)}{(O_2)}. \qquad (I)$$

Формула (1) хорошо описывает полученную нами область воспламенения. При данной температуре p_2 тем ниже, чем меньше процент PH_3. в смеси. При данном давлении p температура воспламенения тем выше, чем меньше содержание PH_3 в смеси.

Чтобы объяснить действие CO как фактора, снижающего температуру воспламенения и повышающего верхний предел, достаточно допустить, что промежуточный продукт H_3PO_2 обладает свойством, аналогичным NO_2, т. е. что он весьма легко отдает атом кислорода и вновь его присоединяет.

В таком случае при столкновении H_3PO_2 с CO произойдет реакция

$$7.\ H_3PO_2 + CO = H_3PO + CO_2,$$

причем вновь восстанавливающийся активный центр H_3PO, который при столкновении с O_2 вновь даст $H_3PO_2 + O$ (реакция 2).

Рассмотрим, как изменится предел воспламенения фосфина в присутствии CO, если принять во внимание реакцию 7. Эта реакция, вновь восстанавливающая активные центры H_3PO, является таким образом реакцией, разветвляющей цепь.

Вероятность разветвления в присутствии CO будет

$$\delta' = \frac{k_6(O_2)+k_7(CO)}{k_3(O_2)+k_6(O_2)} = \frac{k_6+k_7\frac{(CO)}{(O_2)}}{k_3+k_6},$$

и для верхнего предела p_2 найдем при $\delta = \beta$, т. е. когда

$$\frac{k_6+k_7\frac{(CO)}{(O_2)}}{k_3+k_6} = \frac{k_4(O_2)(M)}{k_1(PH_3)}.$$

откуда

$$p = M = \frac{k_1(PH_3)}{k_4(O_2)}\,\frac{k_6+k_7\frac{(CO)}{(O_2)}}{k_3+k_6} \qquad (II)$$

Поскольку верхний предел фосфина в присутствии CO возрастает весьма сильно, мы должны сделать заключение, что скорость реакции 7 значительно больше, чем скорость реакции 6, т. е. $k_7(CO) \gg k_6(O_2)$.

Мы получим таким образом простое объяснение весьма сильному снижению температуры воспламенения фосфина при замене азота воздуха окисью углерода.

Как мы уже сказали, H_3PO_2 превращается в конечные продукты H_3PO_3 и H_3PO_4 (по реакциям 3 и 6).

За единицу времени таких реакций будет $(k_6+k_3)(O_2)(H_3PO_2)$; H_3PO_2 за единицу времени успеет окислить значительное количество CO, согласно реакции 7. Скорость реакции 7 равна $k_7(CO)(H_3PO_2)$.

Отсюда легко определяется фактор индукции

$$I = \frac{(CO)}{(PH_3)} = \frac{k_7(CO)}{(k_6+k_3)(O_2)}. \qquad (III)$$

Как мы видели выше из сравнения воспламенения смеси фосфина с азотом воздуха и фосфина со смесью $2\,CO + O_2 + \%PH_3$, k_7 весьма велико.

Если k_3 немногим больше k_6, то становится понятным, почему фактор индукции I может достигать больших значений, наблюдаемых нами.

Легко разрешается вопрос о том, почему медленное горение смеси имеет резко выраженную область, вне которой смесь не обнаруживает длительного свечения, а лишь дает начальную вспышку. Дело в том, что после первичной вспышки фосфин, очевидно, выгорает до столь низкого давления PH_3, при котором согласно формуле (II) предел p^* лежит ниже имеющегося начального давления p, поэтому реакция прекращается. Однако в результате диффузии PH_3 из холодного объема концентрация фосфина постепенно достигает такого критического значения $[PH_3]$, при котором $p^* = p$, при этом смесь загорается и медленно горит со скоростью диффузии фосфина. Чем ниже температура, тем больше должно быть критическое давление фосфина $[PH_3]_{кр}$.

Между тем, максимальное давление PH_3, поддерживаемое за счет диффузии, не может превысить некоторого PH_3 — стационарного*.

Если критическое PH_3 лежит выше PH_3 стационарного, то медленное горение не возникает. Поскольку PH_3 растет с понижением температуры, то ясно, что медленное горение при данных условиях диффузии PH_3 лежит внутри очерченной области. Если температура такова, что стационарная концентрация $[PH_3]_{стац}$, поддерживаемая диффузией, только достаточна для горения, т. е. $[PH_3]_{стац} = [PH_3]_{кр}$, то при наличии горения диффузия не успеет непрерывно подводить необходимое для поддержания горения количество фосфина. В этом случае должен возникнуть пульсирующий режим горения, который мы и неоднократно наблюдали.

Так как диффузия не подает быстро достаточное количество свежего фосфина, горение прекращается и вновь возникает, когда в реакционном объеме наберется фосфина в количестве, равном $[PH_3]_{кр}$, и т. д.

Наиболее трудно поддается объяснению, с точки зрения нашей теории, последний из наблюдаемых фактов, а именно — почему CO так мало окисляется в момент первой яркой и быстрой вспышки. При этой первой вспышке окисляется наибольшее количество фосфина, между тем при этом не наблюдается сопряженного окисления CO (отсутствие достаточного выгорания смеси). Здесь необходимо отметить следующее.

При сравнительно большой концентрации фосфина (0,03—0,07%) реакция развивается весьма быстро. Образующееся при этом в большом количестве H_3PO_2, возможно, не успевает в значительной своей части войти в реакции 3, 6 и 7, и при больших концентрациях H_3PO_2 становится более вероятной реакция взаимодействия двух молекул H_3PO_2 по такой схеме: $2H_3PO_2 = 3H_2O + P_2O$.

Возможно, что этим обстоятельством и объясняется малая величина факторов индукции при вспышках в момент впуска смеси в горячий сосуд.

Медленное горение протекает при крайне малом содержании PH_3; кроме того, оно идет автокаталитически на самой границе воспламенения. В этих условиях H_3PO_2 много раз успеет окислить CO, прежде чем исчезнет в результате реакций 3 и 6. Реакция же $2H_3PO_2 = 3H_2O + P_2O$ здесь невозможна из-за ничтожной концентрации H_3PO_2.

Поскольку при медленном горении, главным химическим процессом является окисление CO, а не PH_3 (концентрация которого ничтожна), цепной процесс рационально переписать, расположив в ином порядке реакции, а именно:

---

* В случае диффузии из сосуда, погруженного в жидкий воздух, давление фосфина в сосуде $(PH_3)_{стац.}$ не может превышать упругости PH_3 при температуре жидкого воздуха. В случае диффузии PH_3 из сосуда, находящегося при комнатной температуре, стационарное давление PH_3 (в условиях, когда горения нет) определяется равенством скорости исчезновения фосфина внутри сосуда в результате медленной реакции окисления PH_3.

$$\left.\begin{array}{l} H_3PO_2 + CO = H_3PO + CO_2 \\ H_3PO + O_2 = H_3PO_2 + O \end{array}\right\} \text{— основная цепь;}$$

$$O_2 + PH_3 = H_3PO + O \text{ — разветвление;}$$

$$H_3PO_2 + O_2 = H_3PO_4 \text{ — обрыв;}$$

$$O + O_2 + M = O_3 + M \text{ — цепи.}$$

Иначе говоря, удобнее всего нужно считать в этом случае:

1. За основную цепь — окисление CO через активные центры H_3PO_2 и H_3PO.

2. За разветвляющуюся цепь реакцию фосфина с атомами кислорода.

Такая схема реакции ничего не меняет в существе дела, а имеет некоторые преимущества наглядности. Весьма убедительным доказательством в пользу нашего основного предположения о том, что медленное горение связано с реакцией $H_3PO_2 + CO = H_3PO + CO_2$ с последующей регенерацией H_3PO за счет реакции $H_3PO + O_2 = H_3PO_2 + O$, мы усматриваем в данных по окислению CO в присутствии следов NO_2; известно, что небольшие количества O_2 сильно снижают область воспламенения CO [6]. Кроме того, А. Б. Налбандян [7] наблюдал, что в присутствии сотых долей процента NO_2 смесь $H_2 + O_2$ при температуре 400° может длительно гореть, обнаруживая при этом явление нижнего и верхнего предела, т. е. А. Б. Налбандян наблюдал явление, аналогичное нашему*. Так как NO_2 является типичным переносчиком кислорода, то, естественно, это действие можно распространять и на горение окиси углерода, при помощи которой NO_2 легко отдает и вновь присоединяет второй атом кислорода. В таком случае по аналогии следует допустить, что и в нашем случае в результате окисления фосфина образуется такого типа передатчик кислорода H_3PO_2, присутствие которого индуцирует реакцию окисления CO. Хотя предположение о таких свойствах H_3PO_2 как будто противоречит общеизвестному химическому поведению фосфористоводородной кислоты, являющейся сильным восстановителем, однако не надо забывать, что свойства H_3PO_2, образующейся во время реакции окисления фосфина, могут быть совсем иными.

Действительно, при окислении H_3P свободным атомом кислорода O в молекуле H_3PO сосредотачивается не менее 100 *ккал* избыточной энергии. При реакции $H_3PO + O_2 = H_3PO_2 + O$ эта избыточная энергия идет на расщепление O_2, но, кроме того, выделяется около 100 *ккал* в результате присоединения второго атома O к H_3PO. Таким образом в молекуле H_3PO_2 сосредоточено около 100 *ккал*, что и делает ее способной окислять CO.

При образовании CO_2 из CO и O выделяется 120 *ккал*. Вследствие этого при реакции $H_3PO_2 + CO = H_3PO + CO_2$ вновь появляется окись фосфина H_3PO с избыточной энергией порядка 100 *ккал*, и весь цикл процесса начинается снова.

Авторы выражают благодарность Н. Н. Семенову за ценные указания.

ВЫВОДЫ

1. Обнаружено, что, в то время как 0,03 и 0,07% PH_3 в смеси $N_2 + O_2$ не воспламеняются при температурах ниже 350° C, те же 0,03 и 0,07% PH_3 в смеси $2CO + O_2$ воспламеняются уже при температуре 150—200° C, обнаруживая резко очерченную область воспламенения (верхний и нижний предел).

---

* Образование NO_2 в наших опытах исключается, так как 1) присутствие азота в наших смесях маловероятно; 2) в смесях, богатых азотом, при горении с холодным пламенем, практически не образуется NO_2; 3) в наших опытах при впуске в горячий сосуд продуктов реакции чистая смесь $2CO + O_2$ не воспламенялась.

2. Хотя CO и катализирует воспламенение фосфина и, вероятно, при этом сопряженно окисляется, фактор индукции при этом воспламенении, во всяком случае, не больше нескольких единиц.

3. При температурах выше 400° смесь после первой вспышки спустя некоторое время загорается слабым пламенем, которое горит в течение часа, если обеспечен доступ фосфина путем его диффузии из соседних холодных частей объема.

4. Холодное горение обнаруживается внутри определенной области, ограниченной кривой верхнего и нижнего предела.

5. В период холодного горения выгорает весьма значительное количество (до 50—60 %) исходной стехиометрической смеси.

6. В этих опытах впервые для окислительных газовых реакций обнаружен большой фактор индукции, который достигает величины $I \approx 1000$.

7. Наблюденные факты объяснены с точки зрения цепной теории. Введено предположение, что первичным продуктом окисления PH_3 является H_3PO_2 и что в газовой фазе эта неустойчивая молекула обладает свойством переносчика кислорода аналогично молекуле NO_2.

8. Установлено действительно сопряженное окисление окиси углерода и PH_3.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
10.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Hoppe-Seiler, Zs. physiol. Chem., 1, 121, 1878.
2. А. Н. Бах, ЖРФХО, 29, 373, 1897.
3. Н. А. Шилов, О сопряженных реакциях окисления, М., 1905.
4. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, ч. III, Госхимтехиздат 1934.
5. P. Y. Shantarovitch, Acta phys.-chim. URSS, 6, 65, 1937.
6. Д. И. Копп, А. А. Ковальский, А. В. Загулин, Н. Н. Семенов. Журн. физ. хим., 1, 263, 1930.
7. А. Б. Налбандян, Журн. физ. химии, 20, 1283, 1946.

ОКИСЛЕНИЕ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ, ИНИЦИИРОВАННОЕ ГАЗОВЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ В НАЧАЛЬНЫЙ ПЕРИОД РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА

Н. М. Эмануэль

Одним из замечательных следствий теории цепных разветвленных реакций Н. Н. Семенова [1] является вывод о способности таких процессов к автоускорению независимо от скорости зарождения цепей.

Если разветвления представляют собой радикальные реакции, в которых происходит увеличение числа свободных валентностей, то цепи развиваются весьма быстро. В этих случаях при условии преобладания числа разветвлений цепи над числом обрывов развитие процесса приводит к цепному воспламенению, независимо от величины скорости зарождения цепей. Взрывной характер реакции практически исключает возможность регулирования процесса во время его развития.

По-иному обстоит дело в случае вырожденных разветвлений, связанных с образованием свободных радикалов в результате превращения сравнительно устойчивых молекулярных промежуточных веществ. При этом автоускорение реакции происходит в течение более или менее длительных промежутков времени. Такие процессы уже можно подвергать различным воздействиям по их ходу, подобно тому как регулируется развитие цепной ядерной реакции в ядерных реакторах.

Для реакции с вырожденными разветвлениями также характерна более сильная зависимость скорости реакции от величины фактора автокаталитичности, нежели от скорости зарождения начальных активных центров. Однако в начальные периоды развития реакции не безразлично, велика или мала скорость зарождения цепей, так как период начального ускорения реакций с вырожденными разветвлениями может быть весьма длительным. Цепные реакции с вырожденными разветвлениями — это тот тип цепного механизма, который осуществляется при протекании важного класса химических процессов — реакций окисления углеводородов.

Недавно мы показали [2,3], что воздействие на сложные химические процессы по ходу их протекания является весьма эффективным и, к сожалению, все еще недостаточно используемым путем решения проблемы управления химическим процессом. Развивая эту точку зрения, мы рассмотрели несколько примеров цепных реакций, которые включают в своем механизме отчетливо выраженные макроскопические стадии — совокупности элементарных процессов, приводящие к образованию конечных или сравнительно устойчивых промежуточных веществ. Особенно наглядны примеры воздействия на процессы, в которых проявляются последовательности разделяющихся во времени макроскопических стадий. В этих случаях уже простое изменение условий проведения реакции по мере перехода от одной макроскопической стадии к другой приводит к существенным последствиям. Реакции с вырожденными разветвлениями — это простейший случай усложнения классических радикальных схем цепных разветвленных реакций.

В терминах наших представлений о макроскопических стадиях цепные реакции с вырожденными разветвлениями представляют собой реакции с сопряженными макроскопическими стадиями.

Настоящая работа продолжает серию наших исследований в облас макроскопических стадий и связанных с их существованием приемов упр вления химическим процессом. В этой работе мы поставили своей цель искусственно создать в начальный период протекания цепной реакци окисления углеводорода некоторую макроскопическую стадию, обеспеч вающую высокую скорость зарождения цепей. При этом имелось в вид ускорение протекания начального периода развития реакции, когда ск рость зарождения цепей играет роль. Предполагалось, что, после того ка скорость реакции достигнет достаточно большого значения и скорост зарождения цепей станет малосущественной, действие этой искусстве но созданной макроскопической стадии будет исключено.

Для этого мы применили особый прием инициирования при помощ газовых катализаторов реакции окисления жидких углеводородов молеку лярным кислородом. Этот прием отличается тем, что после некоторог периода инициирования подача катализатора прекращается и окислени продолжается воздухом или кислородом, но уже в отсутствие катализатора

Мы укажем далее, что действие начальной макроскопической стади газового катализа жидкофазной реакции лишь в первом приближени может быть сведено к эффекту увеличения скорости зарождения цепе в реакции с вырожденными разветвлениями. При таком способе иници ирования имеет место ряд осложняющих обстоятельств. Однако цепна теория реакций с вырожденными разветвлениями Н. Н. Семенов позволяет подойти к пониманию наблюдаемых на опыте интересны и перспективных явлений.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДА ГАЗОВОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ ЖИДКОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ В НАЧАЛЬНЫЙ ПЕРИОД РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА

В простейшем случае, когда вырожденные разветвления происходят в результате превращений вещества, являющегося конечным продуктом реакции, кинетика реакции может быть описана системой уравнений

$$\frac{d(\mathrm{R})}{dt} = w_0 + k_1(\mathrm{X}) - k_2(\mathrm{R}), \tag{1}$$

$$\frac{d(\mathrm{X})}{dt} = k_3(\mathrm{R}), \tag{2}$$

где w_0 — скорость зарождения начальных активных центров; R — радикал, ведущий цепь; X — конечный продукт окисления, он же разветвляющий агент; k_1 (X)— скорость реакции вырожденных разветвлений: k_2 (R) — скорость обрыва цепи; k_3 (R) —скорость реакции окисления (образования продукта X).

Рассматриваемая нами система уравнений, строго говоря, применима к случаям, когда реакция окисления идет в один единственный продукт. Однако и для более сложных процессов скорость образования продуктов окисления в конечном счете определяется концентрацией радикалов R, хотя и через ряд промежуточных стадий. Принимая, как обычно, концентрацию свободных радикалов стационарной, т. е. полагая $d(\mathrm{R})/dt = 0$, находим

$$(\mathrm{R}) = \frac{w_0 + k_1(\mathrm{X})}{k_2},$$

откуда

$$\frac{d(\mathrm{X})}{dt} = \frac{k_3}{k_2}(w_0 + k_1(\mathrm{X})).$$

Введем относительные величины: относительное время $\tau = (k_3 k_1/k_2)\,t$ и относительную начальную скорость зарождения активных центров $\omega_0 = w_0/k_1$.

Тогда получаем

$$\frac{d(X)}{d\tau} = \omega_0 + (X)$$

ли, интегрируя,

$$(X) = ce^{\tau} - \omega_0.$$

При $\tau = 0$ концентрация продукта X также равна нулю, отсюда $= \omega_0$ и, следовательно,

$$(X) = \omega_0 (e^{\tau} - 1). \qquad (3)$$

По такому автоускоряющемуся закону будет развиваться окисление в случае «естественного» зарождения цепей со скоростью ω_0.

На рис. 1 приведена соответствующая этому уравнению кинетическая кривая *1*. Для того чтобы показать медленное развитие процесса при «естественном» зарождении цепей, мы приняли $\omega = 10^{-7}$.

В случае искусственного создания активных центров в системе при непрерывной их генерации со скоростью, большей чем ω_0, скажем, со скоростью ω_{0k}, мы получим уравнение, аналогичное уравнению (3):

$$(X) = \omega_{0\,k} (e^{\tau} - 1). \qquad (4)$$

На рис. 1 кривая *2* воспроизводит уравнение (4), причем принято, что $\omega_{0k} = 1$. Иными словами, мы предполагаем, что катализатор в 10^7 раз повышает скорость зарождения цепей — таков масштаб влияния скорости зарождения активных центров на скорость реакции в начальный период ее развития.

Рассмотрим теперь интересующий нас случай выключения подачи катализатора в некоторый момент времени τ_1. Так как до момента τ_1 реакция шла по катализированному режиму, то в соответствии с уравнением (4)

$$(X)_1 = \omega_{0\,k} (e^{\tau_1} - 1).$$

Это соотношение является начальным условием для определения кинетического закона протекания реакции после выключения подачи катализатора. При этом

$$(X) = ce^{\tau} - \omega_0,$$

причем при $\tau = \tau_1$ $(X) = (X)_1$ и, следовательно,

$$\omega_{0\,k} (e^{\tau_1} - 1) = ce^{\tau_1} - \omega_0;$$

отсюда

$$c = \omega_{0\,k} - (\omega_{0k} - \omega_0) e^{-\tau_1}.$$

Таким образом получаем

$$(X) = [\omega_{0k} - (\omega_{0k} - \omega_0) e^{-\tau_1}] e^{\tau} - \omega_0. \qquad (5)$$

При достаточно больших значениях τ_1 множитель $e^{-\tau_1}$ становится настолько малым, что величиной $(\omega_{0k} - \omega_0) e^{-\tau_1}$ можно пенебречь по сравнению с ω_{0k}, и таким образом

$$(X) = \omega_{0k} e^{\tau} - \omega_0.$$

Так как при больших τ $\omega_{0k} e^{\tau} \gg \omega_0$, то это выражение фактически совпадает с выражением для (X) при непрерывной подаче катализатора.

Кинетическая кривая, соответствующая уравнению (5), также приведена на рис. 1, *3*. Отчетливо видно, что после некоторого непродолжительного периода инициирования катализатор оказывается практически ненужным для развития реакции.

Следует отметить, что в тех случаях, когда катализатор действует на реакцию с вырожденными разветвлениями не за счет увеличения w_0, а путем увеличения числа разветвлений, ход процесса в присутствии катализатора и после его удаления оказывается резко отличным. Этот случай был подробно рассмотрен в работе [4].

Таким образом можно надеяться, что, создавая искусственно начальную макроскопическую стадию, обеспечивающую повышенную скорость

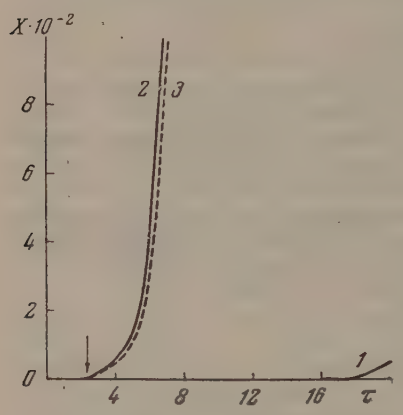


Рис. 1

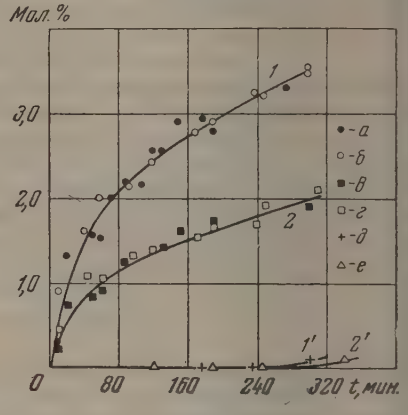


Рис. 2

Рис. 1. Инициирование цепных реакций с вырожденными разветвлениями при помощи катализаторов, увеличивающих скорость зарождения начальных активных центров (радикалов). *1*—кинетическая кривая некатализированной реакции: $(X) = 10^{-7}(e^{\tau} - 1)$; *2* — катализированная реакция при непрерывном действии катализатора: $(X) = e^{\tau} - 1$; *3* — развитие процесса при действии катализатора в начальный период до $\tau_1 = 2{,}3$ и выключении подачи катализатора после этого времени: $(X) = 0{,}9\, e^{\tau}$

Рис. 2. Кинетические кривые образования карбонильных соединений (кетоны) и органических кислот в процессе окисления н-декана при 110°: *1*, *а* — кетоны при окислении кислородом с 17% HBr; *б* — то же при окислении кислородом после 10-минутного начального инициирования реакции путем пропускания кислорода с 17% HBr; *2* — аналогичная кривая для кислот; *в* — с непрерывной подачей катализатора; *г* — с прекращением подачи катализатора после 10-минутного инициирования; *1'* и *2'* — кинетические кривые образования кетонов (*д*) и кислот (*е*) при некатализированном окислении

зарождения активных центров, удастся снять начальные затруднения в развитии процесса окисления с последующим прекращением действия этой макроскопической стадии.

ОКИСЛЕНИЕ н-ДЕКАНА, ИНИЦИИРОВАННОЕ БРОМИСТЫМ ВОДОРОДОМ В НАЧАЛЬНЫЙ ПЕРИОД РЕАКЦИИ

Как известно, бромистый водород является высокоэффективным катализатором процессов окисления органических веществ в газовой фазе [5—7]. Известно также о применении HBr для инициирования реакции окисления в жидкой фазе [8]. Повидимому, это — единственная работа такого рода с применением HBr. В ней изучалось окисление кипящих бромистого бензила ($t_{кип}$ 199°) и 1,3,5-триметилбензола ($t_{кип}$ 165°) при пропускании через них смеси кислорода с HBr. При окислении бромистого бензила эквимолекулярная смесь кислорода с HBr продувалась непрерывно 9,5 час., в течение которых шел процесс окисления.

Полагая, в первом приближении, что бромистый водород при наличии его в кислороде, пропускаемом через жидкий углеводород, может стимулировать процесс окисления путем увеличения скорости образования свобод-

ных радикалов, мы решили осуществить прием выключения подачи катализатора после сравнительно непродолжительного периода инициирования.

Нами было рассмотрено окисление н-декана кислородом при температуре 110° [9]. Окисление проводилось в окислительной ячейке того же типа, как в работе [10]. В каждом опыте в ячейку заливалось 20 *мл* декана, и производилось окисление кислородом, который продувался со скоростью 1,6 *л/час*. При 110° некатализированное окисление развивается весьма медленно. Лишь спустя 4 часа после начала опыта в пробах начинают обнаруживаться измеримые количества продуктов окисления.

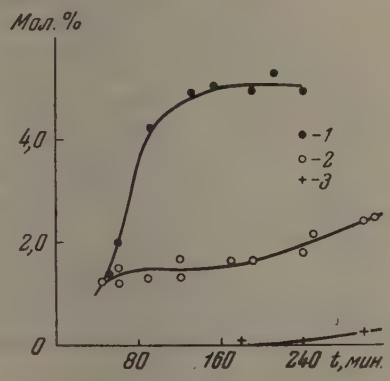


Рис. 3

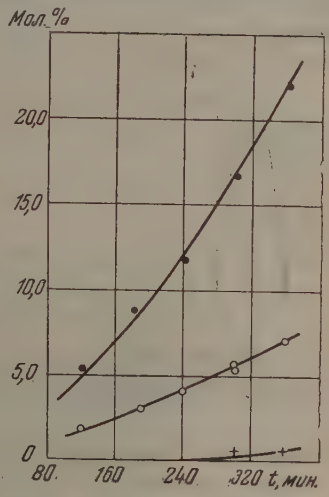


Рис. 4

Рис. 3. Кинетические кривые образования спиртов: *1* — при непрерывной подаче катализатора (HBr); *2* — с прекращением подачи катализатора на 10-й минуте; *3* — некатализированная реакция окисления. Эти же обозначения точек приняты на рис. 4 и 5

Рис. 4. Кинетические кривые образования сложных эфиров при газовом инициировании бромистым водородом

По-иному обстоит дело, если в продуваемом кислороде содержится 17 объемн. % HBr. В этом случае быстрая реакция окисления начинается немедленно после пуска кислорода с HBr. На рис. 2—5 показаны кинетические кривые образования карбонильных соединений, кислот, спиртов, сложных эфиров и перекисей. При этом на всех рисунках кривые, соответствующие непрерывной подаче катализатора, отмечены черными точками. На тех же рисунках показана медленно развивающаяся некатализированная реакция. Характер экспериментальных кинетических кривых некатализированной реакции (наличие затяжного периода индукции) находится в соответствии с характером теоретической кривой рис. 1. Кинетические кривые образования кислот и карбонильных соединений в катализированной реакции отличаются по внешнему виду от кривых рис. 1. Экспериментальные кривые обращены выпуклостью кверху, тогда как теоретические кривые — выпуклостью книзу. Наряду с этим экспериментальные кинетические кривые образования спиртов и эфиров в случае катализированной реакции, так же как и теоретические кривые, имеют автоускоряющийся характер. Различию в типах кинетических кривых не следует придавать решающего значения, так как при анализе кинетических закономерностей реакций с вырожденными разветвлениями мы рассматривали простейший случай с одним продуктом, а в реальном случае имеет место образование гаммы продуктов, последовательно превращающихся один в другой.

Заметим, что кинетические кривые автоускоряющегося характера переходят в кривые реакций простых типов, если в начальный момент задаются высокие концентрации активных центров [1]. Вполне вероятно, что и в интересующем нас случае, наряду с увеличением w_0, введение газового катализатора приводит в начальный момент реакции к образованию суммы продуктов, имитирующих создание высокой концентрации активных центров. Все эти вопросы требуют дальнейшего всестороннего изучения. В настоящее же время мы обратим внимание лишь на качественные отличия методов непрерывного инициирования и инициирования в течение непродолжительного промежутка времени.

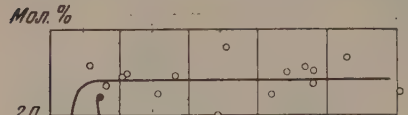


Рис. 5. Кинетические кривые образования перекисей при инициировании окисления н-декана бромистым водородом

Результаты опытов с прекращением подачи газового катализатора после 10-минутного инициирования показаны на рис. 2—5 белыми кружками. Выводы из этих опытов очевидны: прекращение подачи катализатора никак не отражается на кинетике образования кетонов и кислот, несколько снижает выход эфиров и повышает выход перекисных соединений, и только при рассмотрении кинетики образования спиртов влияние прекращения подачи катализатора проявляется не вполне определенно. Во всяком случае наблюдается сильное уменьшение скорости роста концентрации спиртов.

Таким образом качественный вывод из полученных результатов может быть только следующим — несмотря на выключение подачи катализатора после непродолжительного инициирования процесс окисления продолжает развиваться с повышенной скоростью. Начальная макроскопическая стадия газового инициирования «снимает» начальные затруднения в развитии цепной реакции окисления углеводородов. Не следует искать тривиального объяснения этих явлений, скажем, относя каталитический эффект в опытах с прекращением подачи катализатора на счет тех количеств HBr, которые успевают раствориться в декане за 10 мин. Для исключения этого предположения мы пропускали в течение первых 10 мин. через нагретый декан HBr в смеси с азотом (вместо кислорода), а затем продували чистый кислород. При этом в пробах в течение длительного периода практически не обнаруживались продукты окисления, т. е. реакция развивалась по некатализированному режиму.

Ясно, что быстрое начальное инициирование происходит лишь при совместном присутствии всех трех компонентов и при должных соотношениях между ними.

Интересно отметить, что окисление в присутствии HBr в жидкой фазе углеводородов с вторичной C — H связью не имеет селективного характера, что типично для газофазного окисления. Действительно, как мы видели, образование кетонов не является доминирующим направлением реакции. Кетоны образуются в соизмеримых количествах с кислотами и отчасти со спиртами. В очень больших количествах образуются сложные эфиры.

При детальном изучении окисления жидких углеводородов при начальном газовом инициировании необходимо учитывать сложную систему процессов, в которых многие из интересующих нас продуктов окисления выступают в качестве молекулярных промежуточных веществ. Необходимо также обратить внимание на ряд явлений, осложняющих упрощенный взгляд на газовое инициирование только как на способ увеличения скорости зарождения начальных активных центров.

ОКИСЛЕНИЕ н-ГЕКСАДЕКАНА, ИНИЦИИРОВАННОЕ ДВУОКИСЬЮ АЗОТА В НАЧАЛЬНЫЙ ПЕРИОД РАЗВИТИЯ РЕАКЦИИ

Аналогичные результаты были получены при инициировании окисления н-гексадекана небольшими добавками NO_2 к кислороду, пропускаемому через окисляющийся углеводород. Так же как и в опытах с н-деканом, для окисления бралось 20 *мл* углеводорода и кислород продувался со скоростью 1,6 *л/час*. Окисление проводилось при температуре 127°.

Результаты опытов в виде кинетических кривых образования карбонильных соединений и кислот представлены на рис. 6 и 7. Во всех случаях образование этих продуктов для некатализированной реакции связано

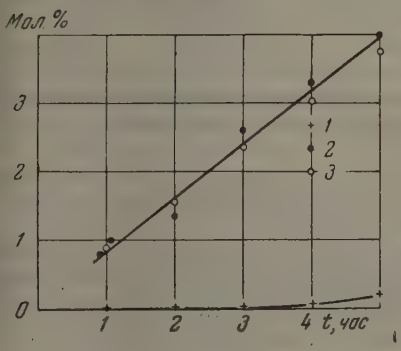


Рис. 6

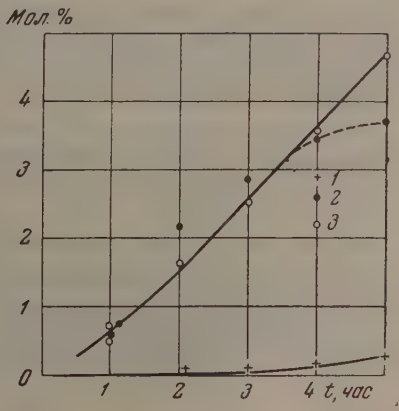


Рис. 7

Рис. 6. Кинетические кривые образования карбонильных соединений (кетоны) при окислении н-гексадекана при 127°: *1* — некатализированное окисление; *2* — непрерывное инициирование NO_2 при 10%-ном содержании катализатора в продуваемом кислороде; *3* — при выключении подачи катализатора после 10-минутного инициирования

Рис. 7. Кинетические кривые накопления кислот при окислении н-гексадекана при 127°: *1* — некатализированное окисление; *2* — непрерывное инициирование NO_2 (10% NO_2 в кислороде); *3* — подача катализатора прекращена после 10-минутного инициирования. Наблюдается некоторое уменьшение глубины реакции при непрерывном инициировании

с большими периодами индукции. Картина существенно изменяется при проведении окисления кислородом, содержащим 10% NO_2. В этом случае значительно увеличивается скорость образования (снижается период индукции) для кетонов и кислот.

Как известно, двуокись азота может играть роль свободного радикала, которая обусловлена наличием в молекуле NO_2 нечетного числа электронов.

Таким образом пропускание NO_2 через окисляющийся углеводород эквивалентно значительному повышению начальной скорости зарождения активных центров. В этом смысле инициирование NO_2 ближе соответствует рассмотренному нами теоретически случаю воздействия катализатора путем увеличения w_0. В соответствии с этим и характер кинетических кр вых продуктов окисления —кетонов и кислот—сохраняет автоускоряющийся характер, только уменьшается период индукции реакции.

Результаты опытов с выключением подачи NO_2 после 10-минутного инициирования показаны на рис. 6 и 7 белыми кружками. Отчетливо видно, что это выключение практически не сказывается на кинетике накопления кетонов и кислот, как то и следует из теории вырожденных развет-

влений. Из рис. 7 видно, что при непрерывной подаче NO_2 процесс идет до меньшей глубины, нежели при непродолжительном инициировании.

Таким образом инициирующее действие NO_2, повидимому, окажется наиболее подходящим примером для интерпретации эффекта ее действия с точки зрения теории вырожденных разветвлений.

Аналогичный эффект ускоряющего действия при непродолжительном инициировании в начальный период развития реакции наблюдается также для небольших добавок хлора. В литературе имеются указания на применение хлора в качестве газового катализатора при окислении жидких углеводородов: например, на работу М. С. Малиновского, Н. И. Землянского и Л. К. Климовской [11], которые изучали окисление керосина, освобожденного от непредельных и ароматических углеводородов кислородом воздуха в присутствии хлора (3 — 1,5% хлора в воздухе). Однако продувание воздуха с хлором проводилось каждый раз на протяжении всего опыта, который длился 20—60 час.

ОКИСЛЕНИЕ СМЕСЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ (ПАРАФИН), ИНИЦИИРОВАННОЕ ДВУОКИСЬЮ АЗОТА В НАЧАЛЬНЫЙ ПЕРИОД РЕАКЦИИ

Нам казалось весьма важным распространить результаты, полученные на индивидуальных углеводородах, на случаи окисления сложных смесей углеводородов.

В случае получения обнадеживающих результатов можно было рассчитывать на значительное расширение круга объектов, на которых можно было бы изучать явление начального газового инициирования. С этой целью мы рассмотрели окисление расплавленного парафина марки «Кепсен» (Werk Köpsen, Германская Демократическая Республика). Этот парафин содержит 95% углеводородов нормального строения и небольшие количества разветвленных и непредельных углеводородов. Мы сознательно не производили никакой очистки сырья, поскольку основная масса экспериментальных работ, посвященных изучению условий получения синтетических жирных кислот, проводится на аналогичном сырье.

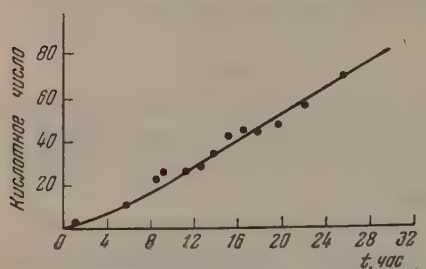


Рис. 8. Кинетика роста кислотного числа при окислении парафина при 127° после одноминутного инициирования процесса NO_2 (содержание NO_2 в кислороде 10% по объему). Некатализированное окисление при этой температуре практически не идет в течение 370 часов

Парафин, взятый нами для опытов, в отсутствие инициаторов не окисляется кислородом при температуре 127° даже за 370 час. Однако всего лишь одноминутное инициирование процесса 10%-ной добавкой NO_2 к кислороду с последующим отключением подачи NO_2 и окислением только кислородом позволило провести процесс до значения кислотного числа ~70 за время порядка 24 час. (рис. 8). Налицо значительный эффект начального газового инициирования. Создается впечатление, что газовое инициирование смесей углеводородов оказывается даже более эффективным, нежели индивидуальных углеводородов. Дальнейшие исследования должны выяснить роль разветвленных и непредельных углеводородов в качестве добавок к парафинам нормального строения.

Интересно отметить, что длительное инициирование процесса окисления парафина приводит к значительному ухудшению развития реакции.

Само собой разумеется, что наличие эффекта начального газового инициирования в виде искусственно создаваемой начальной макроскопи-

ческой стадии позволяет применять к соответствующим процессам наши рекомендации об эффективном управлении их протеканием путем создания переменных режимов (разных для разных стадий). В первую очередь это должно быть проверено на изменении температурных режимов.

Таким образом метод начального газового инициирования в применении к цепным реакциям с вырожденными разветвлениями позволяет наблюдать весьма интересные и перспективные явления и дает возможность наметить новые эффективные пути управления протеканием цепных реакций окисления углеводородов.

ВЫВОДЫ

1. Подчеркнуто важное следствие теории цепных реакций с вырожденными разветвлениями Н. Н. Семенова, заключающееся в возможности эффективного проведения таких реакций при непродолжительных стимулирующих воздействиях на процесс в начальный период его развития.

2. Предложен метод начального газового инициирования цепных реакций окисления жидких углеводородов. Метод отличается применением газовых катализаторов только в начальный период развития процесса.

3. Показана возможность начального газового инициирования окисления н-декана, н-гексадекана и смеси углеводородов при применении газовых катализаторов (HBr, NO_2, Cl_2).

4. Искусственное создание на непродолжительный промежуток времени макроскопической стадии воздействия газового катализатора позволяет применить к процессу газового инициирования рекомендации об управлении реакцией путем изменения режима при переходе от начальной стадии к последующим.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
11.I.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимиздат, 1934.
2. Н. М. Эмануэль, Сборник «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 117.
3. Н. М. Эмануэль, Уч. зап. МГУ, вып. 174, 101, 1955.
4. Л. С. Вартанян, Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Журн. физ. химии, **30**, 665, 1956.
5. F. F. Rust a. W. E. Vaughan, Ind. Eng. Chem., **41**, 2595, 1949.
6. З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, **87**, 241, 437, 801, 1952.
7. З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, **100**, 115, 1955.
8. B. Barnett, E. R. Bell. et all., Ind. Eng. Chem., **41**, 2612, 1949.
9. Н. М. Эмануэль, ДАН, **102**, 559, 1955.
10. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Журн. физ. химии, **29**, 710, 1955.
11. М. С. Малиновский, Н. И. Землянский, Л. К. Климовская, Журн. прикл. химии, **27**, 1028, 1954.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ КАК ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ н-ДЕКАНА

Л. С. Вартанян, З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль

Перекисная теория А. Н. Баха и по настоящее время является определяющей теорией при объяснении кинетики и химизма окисления углеводородов, поскольку образование перекисных соединений неизменно констатируется при изучении этого важного класса химических превращений.

Современный этап развития исследований в области окисления углеводородов характеризуется более углубленным изучением химизма процесса окисления. Сведения о закономерностях поглощения кислорода становятся уже недостаточной характеристикой процесса. Также недостаточным является контроль за ходом реакции по образованию перекисных соединений. В связи с этим получают распространение работы, в которых кинетика и химизм процесса характеризуются кинетическими закономерностями образования продуктов определенных химических функций — перекисей, спиртов, карбонильных соединений, кислот, сложных эфиров [1, 2]. В качестве ближайшей задачи можно считать задачу изучения кинетики образования индивидуальных продуктов окисления.

Несомненно, что такое химическое направление исследований позволит получить несравненно больше сведений о механизме окисления, нежели суммарное изучение процесса, например, по скорости поглощения кислорода.

Одним из первых вопросов в проблеме изучения химизма окисления нам казалось уместным на новом уровне подхода к решению проблемы рассмотреть вопрос о роли перекисных соединений в процессе окисления жидких углеводородов. Мы поставили перед собой задачу показать, в какой мере перекисные соединения, скорость их распада, определяют скорость образования суммы продуктов окисления. Является ли направление получения продуктов окисления через промежуточное образование перекисей главным направлением в развитии процесса, или существуют другие пути получения продуктов окисления.

Для ответа на этот вопрос следовало выяснить кинетические закономерности распада перекисных соединений и сопоставить скорость их распада со скоростью образования суммы продуктов окисления. Как это ни странно, но такого рода задача до сих пор не рассматривалась в литературе. Это рассмотрение должно было также принимать во внимание тот факт, что процесс окисления сильно затормаживается и начинает идти с практически ничтожной скоростью задолго до израсходования исходного углеводорода. Затормаживается не только процесс суммарного окисления, но также и образование отдельных функций. Таким образом необходимо при рассмотрении вопроса о роли перекисей, хотя бы в первом приближении, наметить направления, в которых должны вестись исследования по установлению природы этого явления.

Работа была проведена нами на примере некатализированной реакции окисления н-декана.

;ИНЕТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАСПАДА ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Для наибольшего приближения к условиям реальной системы распад ;ерекисей изучался в среде окисленного декана. Опыты проводились сле- ;ующим образом. В окислительной ячейке, описанной в одной из наших ;редыдущих работ, проводилась ;еакция окисления н-декана при ;емпературе 140° и подаче кисло- ;ода 1,6 *л/час*. Через некоторое ;ремя после начала опыта, когда ; системе накапливалось достаточ- ;ое количество перекисей, реакция ;рерывалась, окислительная ячей- ;а вынималась из термостата, и ;астворенный кислород выдувал- ;я током азота, очищенного от ;ледов кислорода. Затем при не- ;рерывной подаче азота ячейка ;нова погружалась в термостат при ;ой же температуре и изучалась ;инетика распада перекисей, об- ;азовавшихся при окислении н- ;екана. При изучении распада ;ерекисей в среде более или менее ;начительно окисленного декана ;ы имеем дело не со строго опре- ;еленным растворителем, как это ;бычно принято при изучении тер- ;ического распада органических ;оединений, а с растворителем, со- ;гав которого меняется в зависимо- ;ти от того, насколько глубоко ;рошла реакция окисления. По- ;тому представлялось необходи- ;ым прежде всего установить, не ;лияют ли на кинетику распада пе- ;екисей продукты, накапливаю- ;иеся в декане в процессе его ;кисления. Если такие изменения ;удут зарегистрированы, то они ;олжны в какой-то мере указать ;а изменение в кинетическом по- ;едении молекулярных промежу- ;очных продуктов по мере проте- ;ания процесса окисления. Есте- ;твенно, что эти изменения будут ;е вполне соответствовать имею- ;щим место в реальной системе, так ;ак по условиям методики при ;зучении процесса распада пере- ;иси окисления молекулярным ;ислородом не происходит. Мы ;ровели специальные опыты по ;пределению скоростей распада ;ерекисей при разных глубинах ;еакции окисления декана. На ;ис. 1 в качестве примера представлены три кинетические кривые ;аспада перекисей, причем разрушение их проводилось в среде, соот-

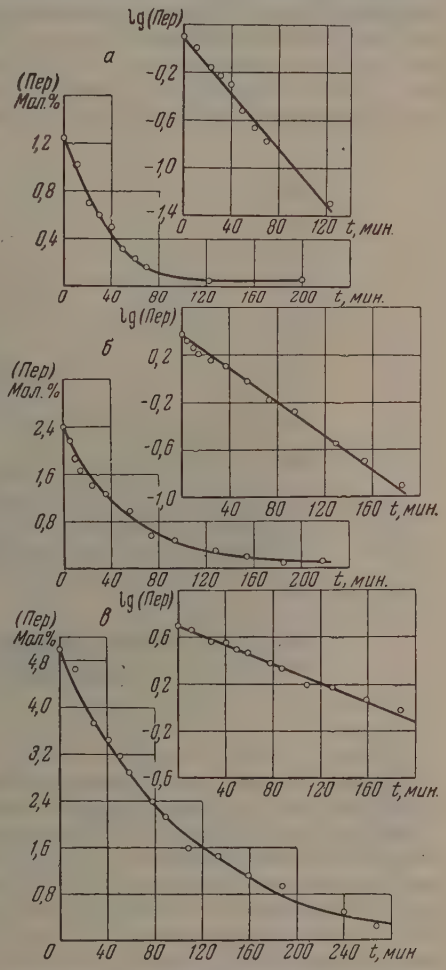


Рис. 1. Кинетические кривые распада перекисных соединений в различные моменты времени по ходу реакции окисления н-декана при 140°. *а* — спустя 60 *мин* после начала реакции (глубина окисления 2,5%); *б* — через 150 *мин*. (глубина окисления 12%); *в* — через 340 *мин*. (глубина окисления 26,7%). Видно уменьшение констант скоростей распада, определяемых из наклона полулогарифмических анаморфоз, по мере увеличения глубины окисления. Значения констант равны соответственно 0,027; 0,017 и 0,0096 *мин*$^{-1}$.

ветствующей различной продолжительности процесса окисления н-декан Из характера этих кривых и их полулогарифмических анаморфоз отчеливо видно, что распад перекисей протекает в соответствии с кинетическим законом реакции первого порядка. Нетрудно видеть, что абсолютные величины констант скоростей распада перекисей оказываются разными в зависимости от того, в какой момент времени процесса окисления производилось разрушение перекиси. Так, для случаев, которые приведены на рис. мы получаем значение $k_{60} = 0{,}027$ *мин*$^{-1}$, $k_{150} = 0{,}017$ *мин*$^{-1}$, $k_{340} = 0{,}009$ *мин*$^{-1}$., где индексы при k указывают время в минутах, когда окисление было прекращено и производилось разрушение перекисей в токе азота

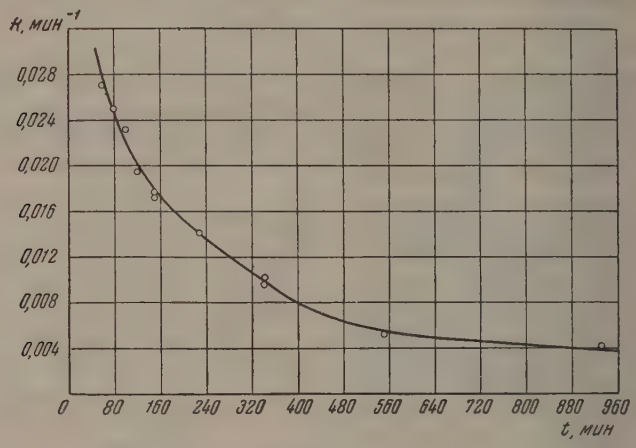


Рис. 2. Уменьшение значений констант скоростей распада перекисей по мере увеличения глубины реакции (времени окисления) при 140°

Из рис. 2 видно, что с увеличением продолжительности окисления константа скорости распада перекиси заметно уменьшается.

Это явление снижения скорости распада перекиси в ходе реакции представляет значительный интерес. Если распад перекисей происходит с все уменьшающейся скоростью, то и образование продуктов окисления из перекиси должно происходить с постепенно уменьшающейся скоростью. Естественно предположить, что при наличии последовательных превращений продуктов окисления для этих продуктов также будет наблюдаться уменьшение скоростей превращения по мере увеличения глубины реакции. Таким образом на глубоких стадиях окисления в реагирующей системе создаются условия, при которых все процессы постепенно затормаживаются.

Из рассмотрения кинетических кривых накопления продуктов окисления мы видели [2], что такое торможение наблюдается для процесса образования всех продуктов. Поскольку многие из этих продуктов (например, спирты и карбонильные соединения), повидимому, являются промежуточными, казалось весьма странным, что концентрация их стремится к некоторым предельным значениям, а не проходит через максимум.

Теперь после установления факта падения скоростей реакции перехода перекисей в другие продукты окисления весьма правдоподобной является точка зрения о том, что и для других молекулярных промежуточных продуктов имеет место аналогичное явление.

Ввиду большой принципиальной важности вопроса о природе предель-х выходов продуктов в цепных реакциях эти наблюдения заслуживают льнейшего углубленного рассмотрения. Коль скоро мы получили в свое споряжение простой метод кинетической характеристики процесса рас-да перекиси, нам казалось уместным оценить температурную зависимость го процесса. Ввиду зависимости константы скорости от глубины реак-и окисления мы производили опыты с перекисью, полученной при про-дении окисления до одной и той же глу-ны.

Измерения проводились для темпера-р 140, 130 и 120°, причем были получе-следующие значения констант соот-ственно: 0,027; 0,014; 0,007 *мин*$^{-1}$. роя зависимость lg$k$ от $1/T$ (рис. 3), жно найти значение энергии активации оцесса распада перекисей, которое азывается равным 24 *ккал/моль* при эдэкспоненте, равном $1{,}2 \cdot 10^{11}$ *мин*$^{-1}$.

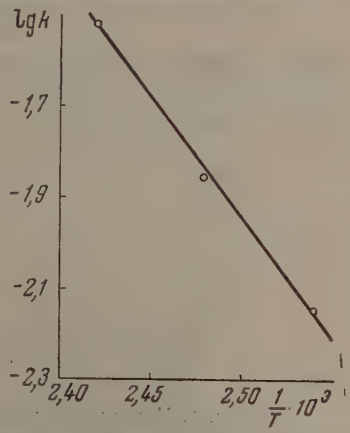


Рис. 3. Зависимость константы скорости распада перекисных соединений от темпертуры. Разрушение перекисей производилось в среде, соответствующей окислению н-декана при 140° в течение 60 *мин*, $E = 24$ *ккал/моль*

СКОРОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ И СКОРОСТЬ РАСПАДА ПЕРЕКИСЕЙ

Для сопоставления скорости образо-ния продуктов реакции со скоростью спада перекиси были использованы полу-ные ранее [2] кинетические кривые на-пления спиртов, карбонильных соеди-ний, кислот и эфиров при 140°. На с. 4, *1* приведена суммарная кинети-ская кривая накопления конечных одуктов реакции, построенная по этим данным. Кривая *2* рис. 4 по-чена путем графического дифференцирования кривой *1* и представляет бой таким образом скорость накопления основных продуктов окисления оме перекисей). Для построения кривой скорости распада перекиси пользовалась кинетическая кривая накопления перекиси (рис. 5) и ивая зависимости константы скорости распада от времени, характе-зующего глубину окисления декана (рис. 2). Скорость распада переки-может быть легко определена по формуле

$$w_{\text{пер}} = k(t)\ (\text{Пер}),$$

k (t) — константа скорости распада, соответствующая разложению рекиси в среде декана, окислявшегося в течение времени t, (Пер.) — центрация перекиси, соответствующая тому же моменту време-t.

Нетрудно убедиться, что полученная таким образом кривая скорости пада перекиси (*3*, рис. 4) по своему характеру весьма близко воспроиз-ит кривую скорости образования основных продуктов окисления, хотя абсолютной величине скорость накопления конечных продуктов окис-ния несколько превышает скорость распада перекиси.

Нетрудно оценить, что найденная нами скорость распада перекисей воляет объяснить образование подавляющей части (80%) продуктов сления. Уже это одно вместе с подобием кривых скорости реакции произведения k (t) (Пер) указывает, что перекиси являются основным межуточным продуктом окисления. Кроме того, не исключена возмож-ть, что распад перекисей в реальном процессе окисления происходит

с большей скоростью, нежели в среде азота. В этом случае, вероятно, жет быть понято и 20%-ное несоответствие.

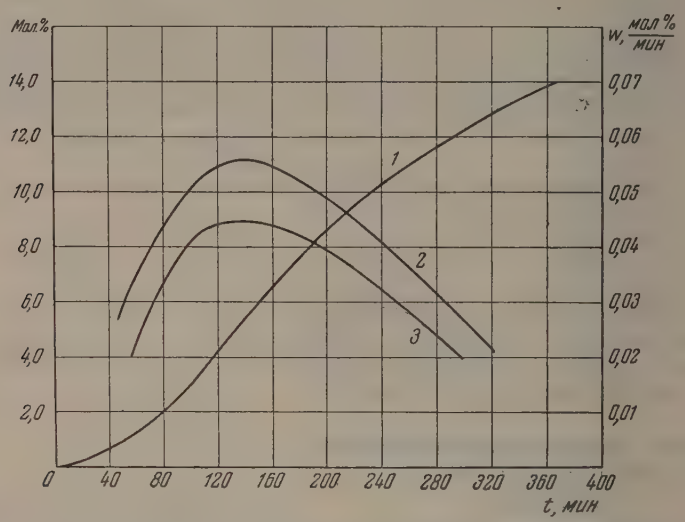


Рис. 4. Кинетическая кривая *1* и скорость *2* накопления суммы продуктов окисления н-декана. Кривая *3* показывает изменение со временем произведения $k(t)$ (Пер), где значения $k(t)$ берутся с рис. 2, а значения (Пер) — с рис. 5

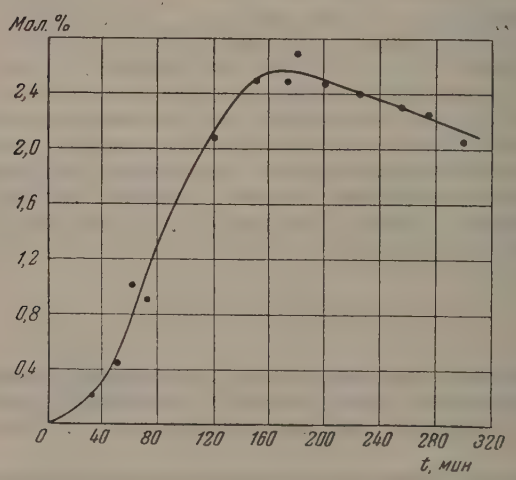


Рис. 5. Кинетическая кривая образования перекисей при 140°

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика распада перекисей, образующихся при окислен н-декана. Разложение перекисей производилось в среде окисленного кана. Установлено, что распад подчиняется кинетическому закону реа ции первого порядка.

2. Показано, что значения констант скорости распада перекиси уменьшются с увеличением глубины реакции окисления декана.

3. Показано, что главная часть продуктов окисления образуется в результате распада промежуточной перекиси.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
11.I.1955

ЛИТЕРАТУРА

И. В. Березин, Е. Т. Денисов и Н. М. Эмануэль, Сборник «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд-во АН СССР, 1955.

Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Журн. физ. химии, 29, 710, 1955.

О ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ н-ДЕКАНА

Л. С. Вартанян, З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль

Выяснение химизма процессов окисления жидких углеводородов я ляется весьма важной задачей при исследовании этого класса реакций, также при их практическом использовании.

Для процесса окисления углеводородов характерно образование зн чительного числа различных продуктов окисления: перекисей, спирто карбонильных соединений, кислот, сложных эфиров. В предыдущей раб те [1] нам удалось показать, что главная часть продуктов окисления пол чается в результате превращений первично образующихся перекисных с единений. Таким образом перекиси, в соответствии с теорией А. Н. Бах оказываются главными промежуточными продуктами в процессах медле ного окисления парафиновых углеводородов в жидкой фазе. Существен выяснить далее, какие продукты образуются непосредственно при распа перекисей и какие — в результате их дальнейших превращений. Иным словами, необходимо установить последовательность превращений пр дуктов при окислении углеводородов.

В настоящей работе мы задались целью осветить эту существенную ст рону проблемы окисления углеводородов на примере реакции окислен н-декана, используя методы кинетики и химического анализа.

В качестве кинетического приема, который дал бы возможность суди о последовательности образования продуктов, мы решили использовать изменения, которые произойдут с кинетикой накопления этих продукто если один из них (одно звено последовательности) будет удален из зоны р акции. Больше всего подходят для этой цели перекисные соединения, кот рые во всяком случае являются первичными промежуточными продуктам

Ясно, что наиболее сильно удаление перекисных соединений долж сказаться на кинетике образования вещества, следующего за перекисям в последовательности превращения продуктов окисления. Меньшие изм нения должны наблюдаться для более отдаленных звеньев последовател ности вплоть до практически полной нечувствительности к процедуре ра рушения перекисей кинетики образования некоторых веществ. Имен такой путь решения вопроса при помощи кинетических методов мы и р шили избрать, имея в виду сравнение кинетических закономерностей, п лучающихся при теоретическом анализе кинетики процесса при некоторо предполагаемой последовательности, с кинетикой, которая получит на опыте.

Предполагается, что детальные сведения о химическом механизме и ск ростях последовательных превращений продуктов будут получены в дал нейших исследованиях с применением метода меченых атомов.

СПИРТЫ И КЕТОНЫ — ПРОДУКТЫ РАСПАДА ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ н-ДЕКАНА

Прежде всего мы поставили перед собой задачу установить, какие пр дукты окисления образуются непосредственно при распаде перекисны соединений. Для этого в некоторый момент времени процесс окислени прерывался и производился анализ на содержание перекисей, спирто карбонильных соединений и кислот. Затем осуществлялось разрушени

ерекисей в токе азота при температуре 140° в течение 2 час., и снова проводился анализ на содержание вышеупомянутых веществ. На основании олученных данных и делался вывод о том, какие продукты образуются непосредственно при распаде перекисей.

Результаты двух типичных опытов по разрушению перекисей приведеы в табл. 1.

Таблица 1

Разрушено перекисей в мол. %	Найдены дополнительные количества продуктов в мол. %:			
	спирты	кетоны	кислоты	отношение спирт/кетон
1,46	0,72	0,47	Нет	1,5
2,36	1,3	0,76	»	1,7

аким образом при разрушении перекисей образуются спирты и кетоны, ричем количество первых примерно в 1,5 раза больше. Совершенно не бразуются кислоты. Однако длительное разрушение перекисей приводит тому, что окисленный продукт приобретает желтую окраску. Это обтоятельство сильно затрудняет спектрофотометрическое определение спирэв. Поэтому, установив, какие продукты получаются при медленном разушении перекисей, мы решили заменить процедуру медленного разрушеия быстрой, как в целях уменьшения продолжительности опытов, так и мея в виду отыскание условий, при которых нежелательная окраска смеи не появляется.

Такие условия нам удалось осуществить, основываясь на результатах абот, проделанных в нашей лаборатории ранее [2,3]. В этих работах быо показано, что при окислении н-декана в присутствии стеариновокислого обальта катализатор претерпевает цикл валентных превращений, заканивающийся выпадением катализатора в осадок. Этот осадок оказывает ильное катализирующее действие на распад перекисей и является инертым по отношению к остальным продуктам окисления.

Таким образом применение осадка катализатора позволяет осуществить ыстрый распад перекисных соединений. Окисление н-декана в приведеных ниже опытах по определению последовательности образования проуктов проводилось молекулярным кислородом при 140° С при продувании кислорода со скоростью 1,6 *л/час*. Когда в системе накапливалось дотаточное количество перекиси (~2 мол. %), подача кислорода прекращаась и сосуд вынимался из термостата, а оставшийся растворенный кисород выдувался током азота, тщательно очищенного от следов кислорода. Не прекращая продувки азотом, в сосуд через боковой отросток вводился риготовленный в отдельном опыте отцентрифугированный и промытый истым н-деканом осадок катализатора. Разрушение перекиси при помоти осадка катализатора проводилось при 140° за 15 мин.

Интересно отметить, что результаты химического анализа смеси на одержание перекисей, спиртов, карбонильных соединений и кислот до после разрушения перекисей приводят практически к тем же соотношеиям, которые были установлены при медленном разрушении перекисей табл. 2).

Этот результат представляет самостоятельный интерес с точки зрения ешения вопроса о роли гетерогенного осадка катализатора в тех случаях, огда он по условиям окисления не удаляется из окислительной ячейки. Из данных табл. 2 также отчетливо видно, что и при разрушении перекией осадком катализатора совершенно не образуются кислоты.

Основными продуктами распада перекисей попрежнему являются пирты и карбонильные соединения, причем соотношение между ними также

Таблица 2

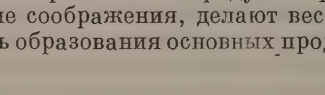
Продукты, образующиеся при разрушении перекисей в присутствии осадка катализатора

Разрушено перекисей в мол. %	Получено продуктов окисления в мол. %			
	спирты	карбонильн. соединения	кислоты	отношение спирт/кетон
2,43	1,44	0,83	Нет	1,71
2,20	1,19	0,77	»	1,54
1,72	0,87	0,56	»	1,55
2,32	1,20	0,75	»	1,60
1,94	1,05	0,76	»	1,38

равно примерно 1,6. В спиртах и карбонильных соединениях находятс как это видно из данных таблицы, около 90% всей разложившейся перек си. Кислоты же, очевидно, получаются не непосредственно из перекисей являются результатом дальнейших превращений спиртов или карбонил ных соединений. Таким образом полученные в опытах по разложению пер кисей результаты свидетельствуют о наличии определенной последовател ности образования продуктов окисления н-декана.

Это предположение также согласуется с полученными в наших пред дущих работах кинетическими кривыми накопления основных продукт окисления. Из этих кинетических кривых видно, что хотя с самого нача процесса окисления перекиси, спирты, карбонильные соединения и ки лоты образуются с соизмеримыми скоростями, но кинетические крив этих продуктов имеют все более и более явно выраженное начальное ус рение именно в такой последовательности.

Совместное рассмотрение кинетических кривых продуктов окислени и результатов опытов по определению продуктов разрушения перекисе а также общехимические соображения, делают весьма вероятной следу щую последовательность образования основных продуктов окисления н-д кана:



Для того чтобы подтвердить эти соображения, мы решили воспользоват ся описанным во введении к настоящей работе кинетическим приемом, разрушив в некоторый момент времени накопившуюся в системе перекис проследить, как скажется это обстоятельство на кинетике образования др гих продуктов окисления. Степень изменений в кинетике образования пр дуктов, как уже указывалось, должна постепенно уменьшаться в соо ветствии с рядом последовательности образования продуктов.

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СХЕМЫ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ, УЧИТ ВАЮЩЕЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ В ОБРАЗОВАНИИ ПРОДУКТОВ

Прежде всего проанализируем математически, как должна изменять форма кинетических кривых накопления продуктов окисления при наличи определенной последовательности в их образовании для случая удалени первого из промежуточных продуктов из зоны реакции. Рассмотрим оки ление углеводорода RH в соответствии с принятой в литературе схемо включающей реакцию вырожденных разветвлений, дополнив ее предп лагаемой нами последовательностью в образовании продуктов окислен

$$RH \rightarrow \dot{R}; \quad (1)$$

$$\dot{R} + O_2 \xrightarrow{k_1} R\dot{O}_2; \quad (2)$$

$$R\dot{O}_2 + RH \xrightarrow{k_2} ROOH + \dot{R}; \quad (2)$$

$$R\dot{O}_2 + RO_2 \xrightarrow{k_3} ROOR + O_2; \quad (3)$$

$$ROOH \xrightarrow{k_4} R\dot{O} + \dot{O}H; \quad (4)$$

$$R\dot{O} + RH \xrightarrow{k_5} ROH + \dot{R}; \quad (5)$$

$$\dot{O}H + RH \xrightarrow{k_6} H_2O + \dot{R}; \quad (6)$$

$$ROOH \xrightarrow{k_7} R_1COR_2 + H_2O; \quad (7)$$

$$ROH \xrightarrow{k_8} R_1COR_2; \quad (8)$$

$$R_1COR_2 \xrightarrow{k_9} \text{кислоты}. \quad (9)$$

В этой схеме реакция (0) представляет собой зарождение цепи (образование свободного алкильного радикала $\dot{R}$). Реакции (1) и (2) — это реакции продолжения цепи. Процесс (3) — квадратичный обрыв цепи. Вырожденное разветвление заключается в распаде перекиси ROOH на два радикала $R\dot{O}$ и $\dot{O}H$ по реакции (4). Спирты ROH образуются по реакции (5). Далее предполагается, что кетоны образуются как непосредственно из перекисей, так и из спиртов [реакции (7) и (8)], а кислоты — из кетонов [реакция (9)]. В схеме сделано допущение, что переход спиртов в кетоны и кетонов в кислоты подчиняется кинетическим законам первого порядка. В действительности, это, без сомнения, — цепные процессы, и мы лишь предполагаем, что они имитируют простые кинетические закономерности. О том, что это, повидимому, близко к истине, свидетельствуют результаты опытов И. В. Березина, Л. С. Вартанян, Н. Ф. Казанской и Н. М. Эмануэля, в которых при помощи метода меченых атомов было показано, что при окислении циклогексана промежуточный молекулярный продукт циклогексанол превращается в циклогексанон, а последний в адипиновую кислоту в соответствии с кинетическими уравнениями первого порядка. Написанной выше схеме соответствует система дифференциальных уравнений:

$$\frac{d\dot{R}}{dt} = w_0 - k_1(\dot{R})(O_2) + k_2(R\dot{O}_2)(RH) + k_5(R\dot{O})(RH) + k_6(RH)(\dot{O}H);$$

$$\frac{d(R\dot{O}_2)}{dt} = k_1(\dot{R})(O_2) - k_2(R\dot{O}_2)(RH) - k_3(R\dot{O}_2)^2;$$

$$\frac{d(\dot{O}H)}{dt} = k_4(ROOH) - k_6(RH)(\dot{O}H);$$

$$\frac{d(R\dot{O})}{dt} = -k_5(R\dot{O})(RH) + k_4(ROOH);$$

$$\frac{d(ROOH)}{dt} = k_2(R\dot{O}_2)(RH) - k(ROOH);$$

$$\frac{d(ROH)}{dt} = k_5(R\dot{O})(RH) - k_8(ROH);$$

$$\frac{d(R_1COR_2)}{dt} = k_7(ROOH) + k_8(ROH) - k_9(R_1COR_2);$$

$$\frac{d(\text{кислоты})}{dt} = k_9(R_1COR_2),$$

где w_0 — скорость реакции зарождения радикалов и $k = k_7 + k_4$. Полагаем стационарными концентрации радикалов $\dot{R}$, $\dot{O}H$, $R\dot{O}$ и вводим для простоты расчета безразмерные величины:

$$\xi = \frac{2k_2k_4(RH_0)}{w_0k}(R\dot{O}_2); \quad \eta = \frac{2k_4}{w_0}(ROOH); \quad \lambda = \frac{2k}{w_0}(ROH);$$

$$\chi = \frac{2k_4k}{k_7w_0}(R_1COR_2); \quad \omega = \frac{2k_4k^2}{k_9k_7w_0}(\text{кислоты});$$

$\tau = kt$; и безразмерные параметры:

$$\sigma = \frac{w_0 k^2 k_3}{4k_2^2 (\mathrm{RH}_0)^2 k_4^2}; \quad p = \frac{k_8}{k}, \quad q = \frac{k_9}{k} \text{ и } \nu = \frac{k^2}{2k_4 k_2 (\mathrm{RH}_0)}.$$

Получаем следующую систему дифференциальных уравнений:

$$\nu \frac{d\xi}{d\tau} = 1 + \eta - \sigma\xi^2; \tag{10}$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = \xi - \eta; \tag{11}$$

$$\frac{d\lambda}{d\tau} = \eta - p\lambda; \tag{12}$$

$$\frac{d\chi}{d\tau} = \eta + p\lambda - q\chi; \tag{13}$$

$$\frac{d\omega}{d\tau} = \chi. \tag{14}$$

Воспользовавшись методом квазистационарных концентраций (применимость этого метода к подобному случаю показана в работе Д. Г. Кнорре [4]), пренебрежем величиной $\nu(d\xi/d\tau)$ в уравнении (10), тогда

$$\eta = \sigma\xi^2 - 1. \tag{15}$$

Решая совместно уравнения (15) и (11), находим

$$\frac{d\eta}{d\tau} = 2\xi\sigma \frac{d\xi}{d\tau},$$

$$\frac{2\xi\sigma}{\xi - \sigma\xi^2 + 1} d\xi = d\tau \tag{16}$$

Полагаем константу скорости рекомбинации двух радикалов $\mathrm{R\dot{O}_2}$ $k_3 = 10^{-10}$ *см*^{3} *сек*$^{-1}$, так как такого рода процессы идут без энергии активации. Принимая энергию активации реакции $\mathrm{R\dot{O}_2}$ с исходным углеводородом RH $E \sim 14\,000$ *кал/моль* при $T = 140°$ C, получаем константу скорости бимолекулярной реакции $k_2 = 10^{-18}$ *см*^{3} *сек*$^{-1}$.

Исходя из наших экспериментальных данных, принимаем для суммарной константы распада перекисей k величину 10^{-4} *сек*$^{-1}$ и, считая, что константы перехода перекисей в спирты и кетоны равны между собой, будем иметь $k_4 = 0{,}5 \cdot 10^{-4}$ *сек*$^{-1}$ и $k_7 = 0{,}5 \cdot 10^{-4}$ *сек*$^{-1}$. Концентрация исходного углеводорода $\mathrm{RH}_0 = 10^{21}$ *см*$^{-3}$. Для скорости зарождения радикалов w_0 примем величину 10^{14} *см*$^{-3}$ *сек*$^{-1}$. Исходя из принятых значений констант, находим $\sigma = 10^{-2}$. Воспользовавшись полученным значением σ, упростим уравнение (16)

$$\frac{d\xi}{d\tau} = \frac{10^2 - \xi}{2}. \tag{17}$$

Интегрируя уравнение (17), находим

$$\xi = 10^2 (1 - 0{,}9\, e^{-0{,}5\tau}). \tag{18}$$

Из совместного решения уравнений (15) и (18) может быть найдена зависимость η от τ, т. е. кинетическая кривая накопления перекисей. Полагаем, что k (суммарная константа распада перекисей с последующим образованием спиртов и перехода перекисей в кетоны) в четыре раза больше k_8 (константы окисления спиртов в кетоны) и k_9 (константы окисления кетонов в кислоты), т. е. $p = 0{,}25$ и $q = 0{,}25$. Для нахождения кинетической кривой накопления спиртов делим уравнение (12) на уравнение (17), заменив в уравнении (12) значение η по уравнению (15)

$$\frac{d\lambda}{d\xi} = \frac{2 \cdot 10^{-2}\xi^2 - 0{,}5\lambda}{10^2 - \xi}. \tag{19}$$

Интегрируя уравнение (19), получаем

$$\lambda = 2(10^2 - \xi)\left[-0{,}667\cdot 10^{-2}(10^2 - \xi) + 4 + \frac{2\cdot 10^2}{10^2 - \xi} - \frac{53{,}2}{\sqrt{10^2 - \xi}}\right]. \quad (20)$$

Из совместного решения уравнений (18) и (20) находится зависимость λ от τ, т. е. кинетическая кривая накопления спиртов. Для нахождения кинетической кривой кетонов, делим уравнение (13) на уравнение (18) и, заменив в уравнении (13) значение η по уравнению (15), а значение λ по уравнению (20), при $q = 0{,}25$, получаем

$$\frac{d\chi}{d\tau} = \frac{2}{10^2 - \xi}\left\{10^{-2}\xi^2 + 0{,}5(10^2 - \xi)\left[-0{,}667\cdot 10^{-2}(10^2 - \xi) + \right.\right.$$
$$\left. + 4 + \frac{2\cdot 10^2}{10^2 - \xi} - \frac{53{,}2}{\sqrt{10^2 - \xi}}\right] - 0{,}25\,\chi. \quad (21)$$

Интегрируя, находим

$$\chi = (10^2 - \xi)\left[-0{,}885\cdot 10^{-2}(10^2 - \xi) + \frac{8\cdot 10^2}{10^2 - \xi} + \right.$$
$$\left. + \frac{53{,}2\ln(10^2 - \xi)}{\sqrt{10^2 - \xi}} - \frac{315}{\sqrt{10^2 - \xi}}\right]. \quad (22)$$

Совместное решение уравнений (18) и (22) дает кинетическую кривую накопления кетонов. Совершенно аналогично находится кривая накопления кислот:

$$\frac{d\omega}{d\tau} = 2\left[-0{,}885\cdot 10^{-2}(10^2 - \xi) + \frac{8\cdot 10^2}{10^2 - \xi} + \frac{53{,}2\ln(10^2 - \xi)}{\sqrt{10^2 - \xi}} - \frac{315}{\sqrt{10^2 - \xi}}\right] \quad (23)$$

$$\omega = 2\{0{,}442\cdot 10^{-2}(10^2 - \xi)^2 - 8\cdot 10^2\ln(10^2 - \xi) -$$
$$- 106{,}4\sqrt{10^2 - \xi}\,[\ln(10^2 - \xi) - 2] + 630\sqrt{10^2 - \xi} + 1{,}04\cdot 10^2\}. \quad (24)$$

Совместное решение уравнений (18) и (24) дает кинетическую кривую накопления кислот.

Допустим теперь, что при $\tau = 3{,}6$ мы разрушили перекиси, при этом примем для простоты расчета, что разрушение перекисей приводит к образованию одинаковых количеств спиртов и кетонов. Хотя, как показывают данные табл. 1, при разрушении перекисей образуется $\sim 60\%$ спиртов и 40% кетонов.

Кислоты, как уже указывалось, при разрушении перекисей не образуются. После разрушения перекиси вновь начинают накапливаться, причем их кинетическая кривая соответствует кривой накопления перекисей до момента их разрушения.

Таким образом в момент времени $\tau = 3{,}6$ состав продуктов окисления будет следующим:

$$\eta = 0, \quad \lambda = \lambda_{3,6} + 0{,}5\,\eta_{3,6} = 1{,}46\cdot 10^2;$$
$$\chi = \chi_{3,6} + 0{,}5\,\eta_{3,6} = 1{,}72\cdot 10^2;$$
$$\omega = \omega_{3,6} = 1{,}7\cdot 10^2.$$

Поэтому при рассмотрении дальнейшего хода окисления следует пользоваться вместо уравнений (20), (22) и (24) уравнениями (25), (26) и (27). Уравнение (18) остается без изменения

$$\lambda = 2(10^2 - \xi)\left[-0{,}667\cdot 10^{-2}(10^2 - \xi) + 4 + \frac{2\cdot 10^2}{10^2 - \xi} - \frac{46}{\sqrt{10^2 - \xi}}\right]; \quad (25)$$

$$\chi = (10^2 - \xi)\left[-0{,}885\cdot 10^{-2}(10^2 - \xi) + \frac{8\cdot 10^2}{10^2 - \xi} + \frac{46\ln(10^2 - \xi)}{\sqrt{10^2 - \xi}} - \frac{265}{\sqrt{10^2 - \xi}}\right]; \quad (26)$$

$$\omega = 2\{0{,}442\cdot 10^{-2}(10^2 - \xi)^2 - 8\cdot 10^2\ln(10^2 - \xi) -$$
$$- 92\sqrt{10^2 - \xi}\,[\ln(10^2 - \xi) - 2] + 530\sqrt{10^2 - \xi} + 7{,}89\cdot 10^2\}. \quad (27)$$

Совместное решение каждого из этих уравнений с уравнением (18 дает, соответственно, уравнения кинетических кривых накопления спирто кетонов и кислот после разрушения перекисей.

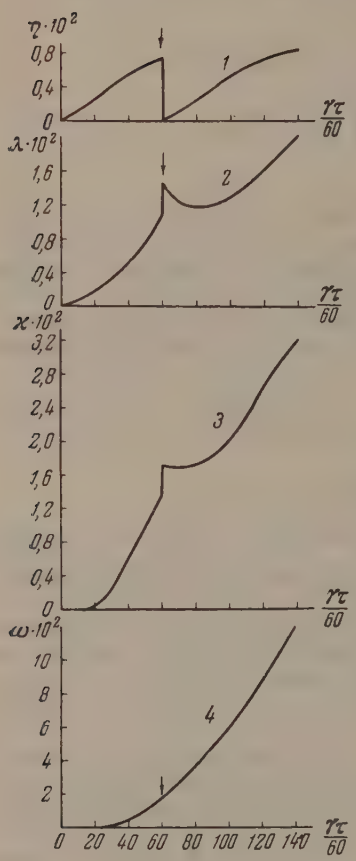


Рис. 1

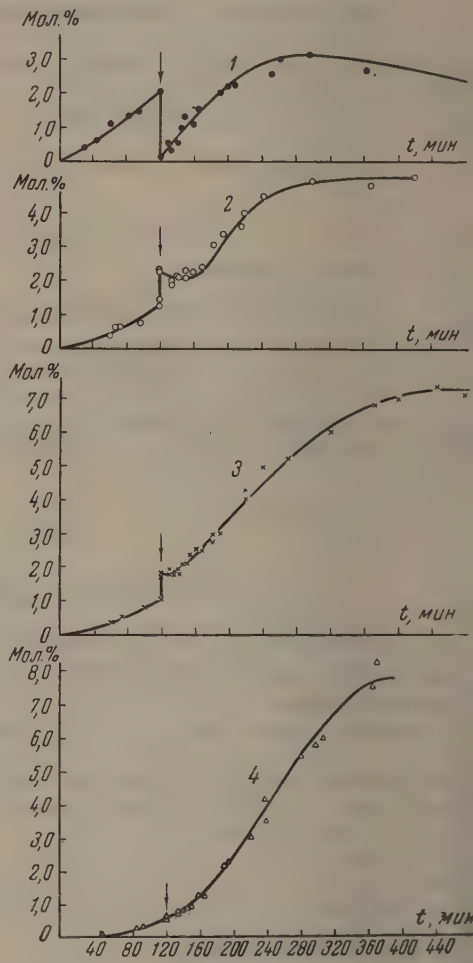


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые накопления продуктов окисления, рассчитанные в пре положении последовательности их образования: перекиси → спирты, перекиси → кетоны → кислоты; дл случая разрушения в некоторый момент времени (указан стрелкой) промежуточно перекиси: *1* — перекиси; *2* — спирты; *3* — кетоны; *4* — кислоты, $\gamma = 1/k$ — пар метр безразмерного времени τ (k — суммарная константа распада перекиси)

Рис. 2. Кинетические кривые накопления продуктов окисления н-декана в жидко фазе при 140°С для случая разрушения в некоторый момент времени (указан стрел кой) промежуточных перекисей: *1* — кинетическая кривая накопления перекисей *2* — спиртов; *3* — карбонильных соединений; *4* — кислот

На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления перекисей спиртов и кислот, рассчитанные в предположении принятой нами после довательности образования этих продуктов для случая удаления в неко торый момент времени перекисей из реагирующей смеси.

Таким образом мы видим, что удаление перекисей (в случае принятой нами последовательности) сильнее всего должно сказаться на кинетической кривой накопления спиртов. Менее чувствительной оказывается кинетика накопления следующего продукта последовательности — кетонов. Наконец, кинетическая кривая образования кислот практически не должна претерпевать никаких заметных изменений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ВЫВОДОВ О ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ

Экспериментальная проверка выводов о последовательности образования отдельных продуктов окисления производилась следующим образом. Через 2 часа после начала окисления н-декана при 140° подача кислорода заменялась током очищенного от следов кислорода азота. Затем в систему вводился осадок катализатора, который в течение 15 мин. разрушал перекиси. Сосуд вынимался из термостата, осадок катализатора отфильтровывался через фильтр Шотта № 4, сосуд снова погружался в термостат при той же температуре, включался ток кислорода и возобновлялся процесс окисления.

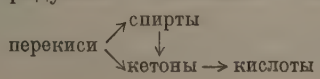
Кинетические кривые накопления перекисей, спиртов, карбонильных соединений и кислот, полученных в этих опытах, приведены на рис. 2. Нетрудно убедиться в полном качественном сходстве экспериментальных кинетических кривых с кинетическими кривыми рис. 1, полученными расчетным путем, исходя из предложенной нами последовательности образования продуктов окисления. При возобновлении окисления после разрушения перекисей процесс накопления перекисных соединений протекает так же, как в начале реакции до нарушения режима (рис. 2, *1*).

В момент разрушения перекисей наблюдается прирост концентрации спиртов и карбонильных соединений. Концентрация спиртов при возобновлении процесса окисления не только не растет, но в течение довольно продолжительного времени падает (рис. 2, *2*). Это происходит потому, что резкое уменьшение концентрации перекисей приводит к сильному уменьшению скорости образования спиртов, наблюдаемое же уменьшение концентрации спиртов связано с их окислением в карбонильные соединения. По мере того как в системе накапливаются перекиси, скорость образования спиртов снова возрастает.

На кинетической кривой карбонильных соединений также наблюдается некоторый спад концентрации (рис. 2,*3*). Однако восстановление нормального режима образования карбонильных соединений наступает значительно быстрее, чем в случае спиртов. Это происходит потому, что карбонильные соединения образуются не только в результате распада перекисей, но также и при дальнейшем окислении спиртов. Поэтому удаление перекисей значительно меньше сказывается на кривой накопления карбонильных соединений, нежели на кривой накопления спиртов, что и наблюдается на опыте.

На кинетике накопления кислот удаление из реакции перекисей совершенно не сказывается. Кинетическая кривая кислот (рис. 2, *4*) не имеет никакого излома в момент разрушения перекиси и ничем не отличается от обычной кинетической кривой накопления кислот при окислении н-декана. Это также находится в соответствии с принятым предположением об образовании кислот из карбонильных соединений и совпадает с результатами теоретического анализа последовательности образования продуктов.

Таким образом на основе кинетических и химических данных по окислению н-декана можно сделать вывод о наличии следующей последовательности образования продуктов окисления жидких углеводородов:



ВЫВОДЫ

1. На основании анализа продуктов, образующихся при распаде п рекисей, установлено, что основными продуктами распада являютс спирты и карбонильные соединения. Кислоты непосредственно при распа перекисей не образуются.

2. Совпадение характера расчетных и экспериментальных кинетич ских кривых образования продуктов окисления для опыта, в котором определенный момент времени производилось разрушение промежуто ных перекисных соединений, приводит к выводу о существовании следу щей последовательности в образовании продуктов:

$$\text{перекиси} \begin{cases} \nearrow \text{спирты} \\ \searrow \text{кетоны} \rightarrow \text{кислоты.} \end{cases}$$

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
11.I.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. С. Вартанян, З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль, Журн. фи химии, 30, 856, 1956.
2. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль, Журн. фи химии, 29, 710, 1955.
3. Л. С. Вартанян, Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус и Н. М. Эма нуэль, Журн. физ. химии, 30, 665, 1956.
4. Д. Г. Кнорре, Журн. физ. химии, 29, 1285, 1955.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ

II. ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕЩЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛОВ РАЗРЯДА ИОНОВ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ СПЛАВА

Ю. М. Полукаров и К. М. Горбунова

Как известно, при образовании сплава происходит изменение парциальной молярной свободной энергии компонентов и, следовательно, равновесный потенциал компонентов должен смещаться в положительную сторону на величину $\Delta E_{спл} = \overline{\Phi}/nF$, где $\Delta E_{спл}$ — величина изменения равновесного потенциала за счет энергии взаимодействия, $\overline{\Phi}$ — изменение парциальной молярной свободной энергии, n — валентность и F — постоянная Фарадея.

Сдвиг потенциала выделения за счет взаимодействия компонентов можно ожидать как в случае разряда ионов одного металла на катоде из другого, так и в случае одновременного разряда ионов этих металлов. В первом случае сдвиг потенциала может быть экспериментально наблюдаемым лишь при использовании жидкого катода, в условиях, когда диффузия выделяющегося металла вглубь протекает достаточно быстро. За исключением таких металлов, как ртуть, эти условия реализуются лишь при высоких температурах уже не в водной среде, а в расплавленных электролитах.

В настоящей работе исследовалась возможность использования вычисленных таким образом сдвигов равновесных потенциалов для решения вопроса о потенциалах неравновесного процесса разряда ионов при электроосаждении металлов.

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных было проведено нами для систем металлов, образующих твердые растворы или химические соединения: медь — цинк (несколько твердых растворов), магний — кадмий (система с химическим соединением и твердыми растворами), магний—алюминий (система с несколькими химическими соединениями) и магний —висмут (система с химическим соединением).

СМЕЩЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ВЫДЕЛЕНИЯ ЦИНКА ЗА СЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ ПАРЦИАЛЬНОЙ МОЛЯРНОЙ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ СПЛАВА С МЕДЬЮ

Система медь—цинк, образование которой сопровождается сравнительно большим изменением свободной энергии, является одной из наиболее термохимически изученных металлических систем. Для фаз твердых растворов (α, β, γ, σ, ε и η) определены значения теплот смешения, пользуясь которыми, возможно, как уже указывалось ранее, перейти к изменению парциальной молярной свободной энергии цинка при вхождении его в сплав и, следовательно, рассчитать смещение потенциала выделения цинка в случае образования той или иной фазы.

Смещение потенциалов определялось как при выделении цинка на медном катоде, так и в условиях соосаждения меди и цинка.

Разряд ионов цинка на медном катоде. Первоначально были поставлены опыты по осаждению из сернокислого раствора цинка на медном катоде. На возможность наблюдения смещения потенциа-

ла выделения при низких температурах имеются указания в работ К. М. Горбуновой [1], посвященной исследованию взаимодействия осаждающегося кадмия с катодом из сплава серебро — кадмий; сдвиг потенциала оказывался заметным лишь при очень низких плотностях тока.

Однако в случае электроосаждения цинка на поверхности меди никакого смещения потенциала выделения цинка относительно равновесного потенциала цинка в данном растворе не наблюдалось. С этим согласуются полученные ранее в нашей лаборатории данные Д. С. Абрамсон [2]. Повидимому, отсутствие смещения потенциала выделения цинка за счет

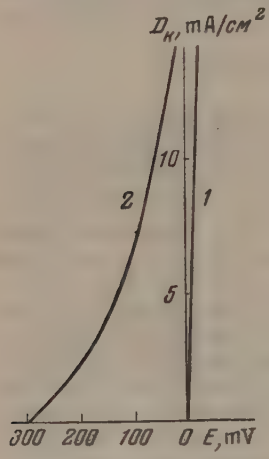


Рис. 1

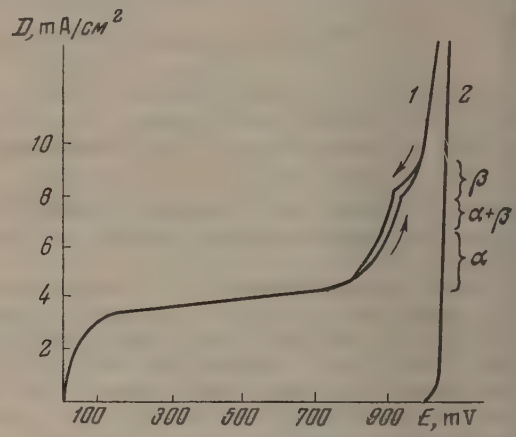


Рис. 2

Рис. 1. Поляризационные кривые для процесса выделения: *1* — цинка на цинке и *2* — цинка на меди из расплавленных солей при 350°С

Рис. 2. Поляризационные кривые: *1* — для процесса совместного разряда ионов меди и цинка из растворов сернокислых солей этих металлов и *2* — для процесса выделения цинка из растворов сернокислого цинка. Потенциал измерен по отношению к насыщенному каломельному электроду

энергии взаимодействия объясняется наличием окисной пленки на поверхности катода, а также замедленностью при низких температурах диффузии цинка с поверхности меди вглубь катода. Следовало ожидать, что замедленность диффузии, препятствовавшая в наших опытах обнаружению сдвига потенциала за счет энергии взаимодействия компонентов, могла быть до некоторой степени преодолена применением повышенной температуры.

С этой целью нами было проведено исследование изменения потенциала в процессе выделения цинка на меди из расплавленного хлористого цинка. Электролиз проводился при температуре 350°С. В качестве электрода сравнения служил цинковый электрод в том же электролите.

С целью сопоставления исследовалось как осаждение цинка на цинке, так и осаждение цинка на меди. Кривые «потенциал — плотность тока», полученные в этих опытах, представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, при осаждении цинка на поверхности меди при повышенной температуре из расплавленной соли наблюдается, так же как и при совместном осаждении меди и цинка при низкой температуре, довольно значительное облагораживание потенциала выделения за счет энергии смешения при образовании твердых растворов медь — цинк. Величина $\Delta E_{сил}$, в этом случае колеблющаяся в пределах 0,28 — 0,3 V, несколько выше, чем это ожидалось в случае водных растворов, что соответствует большему изменению свободной энергии системы при образовании твердого раствора при повышенной температуре.

Соосаждение цинка с медью. Для более детального зследования системы медь — цинк были поставлены опыты по совмест-ому осаждению этих металлов из сернокислых растворов их солей.

В качестве электролита применялся раствор 0,05 M сернокислой еди и 1 M сернокислого цинка. В данном растворе предельный диффу-ионный ток по меди наступал задолго до выделения цинка. Это давало воз-ожность исследовать непосредственно поляризационную кривую цинка ри совместном разряде с ионами меди. Перед электролизом раствор на-лщался водородом. Электроосаждение велось в атмосфере водорода при мпературе 25°С. Электродом сравнения служил насыщенный каломель-ый электрод. Потенциал катода определялся прямым методом.

Первоначально была снята поляризационная кривая, характеризую-ая процесс выделения цинка на цинке из 1 M раствора сернокислого цин-а, представленная на рис. 2. На том же рисунке представлена поля-изационная кривая для процесса совместного разряда ионов меди и инка (*1*).

Как видно из рис. 2, наблюдается резкое различие в ходе кривых $E—D_k$ ля процессов осаждения цинка на поверхности меди из раствора серно-ислого цинка и при осаждении цинка на непрерывно обновляющейся оверхности меди при совместном разряде ионов меди и цинка. Значитель-ая разница в величинах потенциалов выделения меди и цинка выявляет а кривой сравнительно большой участок предельного диффузионного ка для меди и позволяет определить потенциал разряда ионов цинка в учае совместного выделения ионов цинка и меди. Сопоставление кривых отенциал — плотность тока» для процессов разряда ионов цинка на по-рхности цинка (*2*) и совместного разряда их с медью позволяет опреде-ить величину смещения потенциала разряда ионов для сплавов с различ-ым соотношением меди и цинка.

Состав образующегося сплава легко установить, исходя из соотношений отностей тока, характеризующих процессы разряда каждого иона при нном потенциале.

Рентгеноструктурное исследование показало, что в данных условиях йствительно, в соответствии с диаграммой равновесия, образуется сплав еди и цинка.

Как уже отмечено, для системы Cu — Zn имеются термохимические нные, позволяющие произвести количественную оценку не только мак-

Таблица 1*

Данные	Сдвиг потенциала ΔE в mV в положительную сторону			
	начало разряда ионов цинка	α-фаза	β-фаза	γ-фаза
$\Delta E_{сплл}$, полученное из измерения равновесных потенциалов [3] и термохимических данных [4]	260	85	75	41
$\Delta E_{сплл}$, полученное из измерения смещения поляризационных кривых (средняя величина)	250	87	75	50

*Здесь, как и во всех последующих случаях, учитывается, что при очень малых концентрациях электроотрицательного компонента становится заметным влияние его концентрации на равновесный потенциал, согласно уравнению: $\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln c$, где c — концентрация электроотрицательного компонента в сплаве.

симального значения $\Delta E_{спл}$, т. е. сдвига потенциала при осаждении бе конечно малого количества цинка в чистую медь, но и величины смещен потенциалов при осаждении сплавов любого заданного состава.

Как видно из рис. 2, выделение цинка на меди происходит при поте циале, более положительном, чем потенциал выделения цинка на цин На поляризационной кривой имеется изгиб, соответствующий переходу α- к β-фазе, который совпадает приблизительно по составу с областя существования α- и β-фаз для сплавов, полученных термическим путе При более высоких плотностях то начинается выделение водорода, крив уже представляет собой сумму тр процессов.

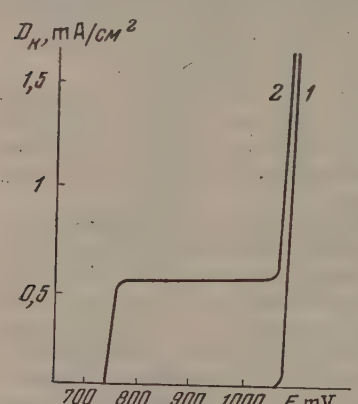


Рис. 3. Поляризационные кривые: *1* — для процесса выделения цинка на цинке из раствора сернокислого цинка и *2* — для процесса совместного разряда ионов кадмия и цинка из растворов сернокислых солей этих металлов. Потенциал измерен по отношению к насыщенному каломельному электроду

Сопоставление величин, полученн из термодинамических данных, с вел чинами, полученными из опыта, прив дено в табл. 1.

Таким образом данные, полученн для сдвига потенциала разряда п образовании сплава различных конце траций из термохимических данных и измерений равновесных потенциало совпадают с данными, полученными измерения смещения поляризационн кривых при электролизе. Некотор несовпадение для γ-фазы, повидимом может быть объяснено началом вы ления водорода.

Для того чтобы окончательно уб диться в том, что разряд ионов цин при потенциалах, более благородны чем равновесный потенциал цинка, об зан главным образом выделению эне гии смешения, были поставлены опы по совместному разряду ионов кадмия и цинка, для которых взаимн растворимости в твердом состоянии практически не наблюдается. Ди грамма равновесия кадмий — цинк относится к типу эвтектических с вес ма ограниченными областями твердых растворов. Следовательно, энерг смешения для этой системы при низкой температуре должна быть оче малой. Таким образом, сдвиг потенциала выделения, обусловленный н делением энергии при смешении, должен в этом случае отсутствовать. О ответствующая поляризационная кривая представлена на рис. 3. Заметно облагораживания потенциала выделения цинка в этих условиях не обн руживается.

Разряд ионов магния на поверхности ви мута, кадмия и алюминия. Исследование процесса электр осаждения магния на висмуте, кадмии и алюминии осуществлялось в ва нах, состоящих из расплавленных солей.

Использовавшаяся в нашей работе ванна состояла из хлористых с лей магния и калия [5]; соответствующий электролит может быть лег получен и обезвожен. Электролиз проводился при температурах 400 500°С. Для устранения влияния продуктов, возникающих при анодн процессах, анодное и катодное пространства были разделены. Анод помеща ся в тонкую раздутую, стеклянную пробирку, которая заполнялась ра плавом солей того же состава. Методика электролиза, применявшаяся данной части работы, была аналогична описанной в работе Ю. К. Дел марского [6]. В качестве электрода сравнения служил электрод из магни помещенный в тот же электролит.

Наиболее изученной термохимически системой, допускающей прон

дение количественных сравнений, является система Mg — Bi. Для всей системы известна зависимость интегральной теплоты смешения от концентрации [4,7]. Для систем же Mg — Cd и Mg — Al известны только теплоты образования некоторых соединений, вследствие чего оказывается возможным провести только приближенную оценку полученных результатов.

На рис. 4 представлены полученные нами кривые зависимости потенциала выделения от плотности тока, характеризующие соответственно процессы выделения магния на висмуте (рис. 4, *а*), на кадмии (рис. 4, *б*) и на алюминии (рис. 4, *в*).

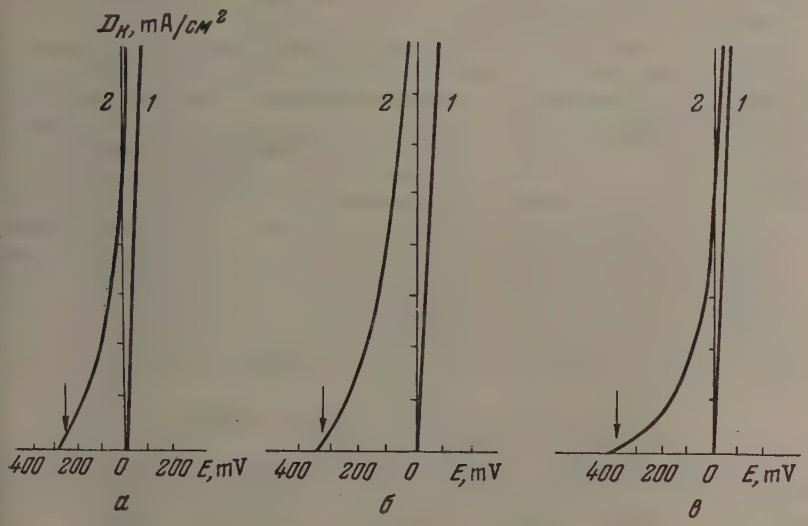


Рис. 4. Поляризационные кривые для процесса разряда ионов магния: *а* — на висмуте, *б* — на кадмии и *в* — на алюминии. Кривые *1* характеризуют процесс разряда ионов магния на магнии; кривые *2* — разряд магния на соответствующем металле

В табл. 2, наряду с величинами изменений свободной энергии, в результате смешения компонентов в системах Mg — Bi, Mg — Cd и Mg — Al, взятых из цитированных работ Кубашевского [4] и Бильца [7], приведены данные для сдвига потенциала выделения магния в случае его осаждения на висмуте, кадмии и алюминии, полученные расчетным путем и из экспериментальных данных.

Таблица 2

Система	Изменение свободной энергии при смешении сплава, *ккал/г-атом*	$\Delta E_{спл}$ теорет., mV	$\Delta E_{спл}$ эксперим., mV
Mg — Bi	8,2	275	290
Mg — Cd	~6	~260	280
Mg — Al	~8	~300	330

В случае выделения магния на висмуте величина сдвига потенциала ($\Delta E_{спл}$), определенная из хода поляризационных кривых, оказалась несколько больше, чем это вытекает из расчета. Для систем Mg — Cd и Mg — Al, как уже отмечалось, произвести точный расчет не удается, однако по порядку величин экспериментальные данные для $E\Delta_{спл}$ совпадают

с величинами, вычисленными из имеющихся теплот смешения для некото рых химических соединений.

Электроосаждение сплавов никеля с алюминием кобальта с алюминием. Из данных настоящей работы видно, что энер гия взаимодействия при образовании сплава приводит к смещению потен циала выделения электроотрицательного компонента в положительную сто рону. В том случае, если энергия взаимодействия компонентов достаточн велика, можно ожидать получения сплавов с металлами, которые не могу быть получены в чистом виде из водных растворов. Широко известным при мером этого является электролитическое получение амальгамы натрия виде сплава с ртутью. Однако, судя по литературным данным, сплаво подобного рода в твердом виде получено не было.

Исходя из величин энергии взаимодействия, можно было ожидать со осаждения алюминия совместно с кобальтом и никелем, а также железом Согласно термодинамическим данным смещение потенциала выделени алюминия при образовании сплава с кобальтом и никелем может достигат 0,6 V*. Нормальный равновесный потенциал алюминия лежит около 1,7 V Таким образом, если сместить потенциал выделения кобальта и никел до 1,1—1,2 V по отношению к нормальному водородному электроду, т можно ожидать совместного осаждения алюминия с этими металлами.

Осаждение алюминия совместно с кобальтом или никелем производи лось нами из ванны, содержащей сернокислый алюминий 80 *г/л* и лимон ную кислоту 200 *г/л*. В этом растворе содержание сернокислого кобальт или сернокислого никеля доводилось до 0,2 *N*. При электроосаждении под держивался потенциал около 1,2 V по отношению к нормальному водород ному электроду.

Весовым количественным анализом было установлено, что совмес но с кобальтом осаждалось до 5% алюминия.

Количество алюминия в осадке никеля не превышало 4%. Осадки в то ких слоях (2—3 μ) имели блестящий вид. Наряду с образованием сплав происходило бурное выделение водорода. Получить толстые осадки этих условиях не удавалось.

О возможности соосаждения магния с никеле из водных растворов. В литературе неоднократно отмечалось, чт при выделении никеля из растворов, содержащих соли магния, последни включается в осадок. При рассмотрении термодинамических возможносте образования на катоде сплава Ni — Mg приходится придти к заключени о малой вероятности попадания металлического магния в осадок. Вслед ствие сильно отрицательного значения электродного потенциала магни (—2,3 V) разница потенциалов между ним и никелем, даже при сравнени с никелем, находящимся в растворе, содержащем столь сильный комплексо образователь, как лимоннокислый натрий, составляет 1,2—1,5 V. Стол значительный сдвиг потенциала за счет энергии смешения был бы связан величиной $\overline{\Phi} = 1{,}5 \cdot 2 \cdot 23060 \approx 70$ *ккал*, далекой от реально возможны величин для этой системы.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что облагораживание потенциала выделения ($\Delta E_{сп}$ металла при его вхождении в сплав совпадает с величиной, рассчитанно на основе данных для изменения его парциального термодинамическо потенциала.

2. Отмечена возможность использования данных по сдвигу потен циала выделения для расчетов в обратном направлении, т. е. для при

* Действительно, основываясь на данных для теплот смешения, приводимы в монографии Н. В. Агеева [8] $\Delta U = 38$ *ккал*, и оценивая $T\Delta S$ величиной поряд 2 *ккал*, получим $\overline{\Phi} = 40$ *ккал*. Следовательно, максимальное смещение потенциа оказывается поряда 0,6 V.

близительной оценки дифференциальных теплот смешения некоторых неисследованных систем. Преимуществом этого пути является значительная простота методики работы.

3. Показана возможность при осаждении никеля включения в осадок алюминия.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
1.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. К. М. Горбунова, Изв. АН СССР, Серия хим., № 4, 893, 1938.
2. Д. С. Абрамсон, Изв. АН СССР, Серия хим., № 5 и 6 1197, 1938.
3. A. Oländer, Zs. phys. Chem., 164, 428, 1933.
4. O. Kubaschewski, Zs. Elektrochem., 48, 570, 1942.
5. П. П. Федотьев, Электролиз в металлургии, Ленинград, Химтеоретиздат, 1936, стр. 206.
6. Ю. К. Делимарский и Е. М. Скобец, Журн. физ. химии, 20, 1005, 1946.
7. W. Biltz, Zs. Metallkunde, 29, 73, 1937.
8. Н. В. Агеев, Природа химической связи в металлических сплавах, М., Изд-во АН СССР, 1951, стр. 68.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ

III. ОБ УСЛОВИЯХ СБЛИЖЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛОВ ВЫДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ЗА СЧЕТ ЭНЕРГИИ, ВЫДЕЛЯЮЩЕЙСЯ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ СПЛАВА

Ю. М. Полукаров и К. М. Горбунова

Совместное выделение двух металлов может наступить в том случае, когда в результате достижения предельного тока диффузии потенциал для более благородного металла поднимется до значений, соответствующих выделению менее благородного. Однако в этих условиях образуются осадки плохого качества, не представляющие практического интереса.

Обычно сплавы двух или нескольких металлов получаются в процессе соосаждения этих металлов при токах, далеких от предельного. Условиями такого соосаждения являются либо близость равновесных потенциалов этих металлов в данном растворе, либо возможность сближения их в процессе осаждения.

В настоящей работе мы не будем останавливаться на имеющем большое значение для проблемы электроосаждения сплавов методе сближения потенциалов выделения путем введения в раствор специально подобранных в каждом случае комплексообразователей. Эти комплексообразователи могут влиять на процесс двояким образом: во-первых, меняя энергетическое состояние ионов в растворе—его активность, и, во-вторых, оказывая специфическое влияние на кинетику разряда ионов.

В настоящей статье будет рассмотрен вопрос о том, в какой мере сдвиг потенциала разряда ионов, возникающий в результате изменения парциальной молярной энергии компонента при его вхождении в сплав [1], способствует сближению потенциалов их выделения.

Термодинамический анализ вопроса показывает, что, в результате выделения энергии смешения, потенциалы обоих компонентов оказываются смещенными в положительную сторону. В итоге может случиться, что, несмотря на наличие значительного смещения потенциалов выделения каждого компонента, сближения потенциалов не произойдет. Это будет иметь место в том случае, если величина сдвига потенциалов окажется одного и того же порядка для обоих металлов. Более того, в некоторых случаях сдвиг потенциалов выделения может привести даже к некоторому увеличению разницы потенциалов осаждения и потребует принятия добавочных мер для обеспечения возможности совместного выделения металлов.

Удобнее всего рассмотреть связь между смещением потенциалов осаждения металлов за счет энергии взаимодействия и сближением потенциалов на примере сплавов типа AB, относящихся к числу систем, компоненты которых образуют непрерывный ряд твердых растворов.

На рис. 1 схематически представлено изменение свободной энергии системы $\Delta\Phi$ при образовании сплавов различных концентраций. На том же рисунке представлена зависимость от состава сплава парциальных молярных свободных энергий $\overline{\Phi}_A$ и $\overline{\Phi}_B$ соответственно для компонентов A и B. Предположим, что компонент A более электроотрицателен, чем компонент B, и ионы обоих компонентов одновалентны в данном растворе. В этом случае металл A начинает выделяться в ранее начавший осаждаться компонент B при потенциале, более положительном, чем его равновесный потенциал

величину $\overline{\Phi}/nF = Ba'/nF$; сближение потенциалов осаждения оказывается и этом предельным. В том случае, когда компонент А содержится в сплаве ке в значительном количестве, потенциал осаждения компонента В оказывается также смещенным в положительную сторону на величину, пропорциональную изменению парциальной молярной свободной энергии компонента В, равную Φ_B.

На рис. 1 представлен случай соосаждения сплава 20% атомных А 80% атомных В (точка X). Величина изменения парциальной молярной свободной энергии для компонента А будет равна xa, а для компонента В — xb. Сближение потенциалов осаждения будет пропорционально личине $xa - xb$. Нетрудно заметить, что разность $xa - xb$, а следовательно, и величина сближения потенциалов осаждения уменьшаются с увеличением концентрации компонента А. При составе сплава 50% А и 50% В разность $xa - xb$ становится равной нулю, соответственно, сближения потенциалов наблюдаться не будет, хотя энергия смешения для сплава этого состава может быть весьма значительной. Если концентрация электроотрицательного компонента А больше 50%, то, как это видно из приводимой схемы, сдвиг потенциала для электроположительного металла (В) окажется бо́льшим, чем для электроотрицательного компонента (А), вместо сближения потенциалов будет наблюдаться, наоборот, увеличение разности потенциалов выделения. Следовательно, в данном случае потребуется принимать дополнительные меры (например, добавление комплексообразователя) для сближения потенциалов.

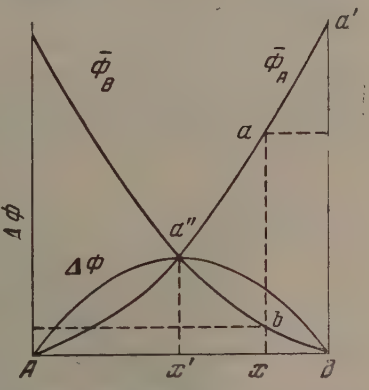


Рис. 1. Зависимость изменения интегральной и парциальных молярных свободных энергий компонентов сплава от концентрации

При переходе к системам с другим характером взаимодействия компонентов (например, с образованием химических соединений) максимум на кривой $\Delta\Phi$ может быть смещен относительно состава 50% А и 50% В. В этом случае состав сплава, начиная с которого сближение потенциалов наблюдаться уже не будет, также закономерно изменится.

Все сказанное относится к случаю разряда одновалентных ионов металлов, но будет справедливо и в том случае, если ионы компонентов А и В имеют любую, но одинаковую валентность. В том случае, если валентность различна, эффект сближения потенциала осаждения может быть различен, или, наоборот, уменьшен. Величина сближения потенциалов осаждения в этом случае может быть выражена в виде $\frac{\overline{\Phi}_A}{n_A F} - \frac{\overline{\Phi}_B}{n_B F} = \Delta E$.

В том случае, если $n_A < n_B$, эффект сближения потенциалов увеличивается, если же $n_A > n_B$, то эффект сближения потенциалов уменьшается и даже при большом отличии n_A от n_B может стать отрицательной величиной, т. е. вместо сближения потенциалов произойдет некоторое увеличение разницы в потенциалах осаждения.

Таким образом, используя возможности сближения потенциалов разряда ионов металлов за счет энергии, выделяющейся при смешении сплава, можно получать сплав не выше определенного содержания электроотрицательного компонента.

Из выше сказанного вытекает, что объяснение сближения потенциалов за счет энергии смешения при образовании сплава не может быть применимо к сплавам любого произвольного состава.

На рис. 2 схематически представлены поляризационные кривые дл выделения металлов А и В и суммарная кривая для выделения сплав Сплошными линиями даны кривые без учета смещения потенциалов вы деления за счет энергии смешения, пунктирными — поляризационн кривые при наличии сдвига потенциалов разряда компонентов сплав Поляризационная кривая при наличии взаимодействия компоненто сплава окажется смещенной в положительную сторону (например, для I $= I_p$ на величину, равную $E_p - E_p'$).

Наличие сдвига потенциалов приводит также к перераспределени токов, идущих на разряд тех или иных ионов. Так, если исходить из п ляризационных кривых для процессов выделения чистых компонентов,

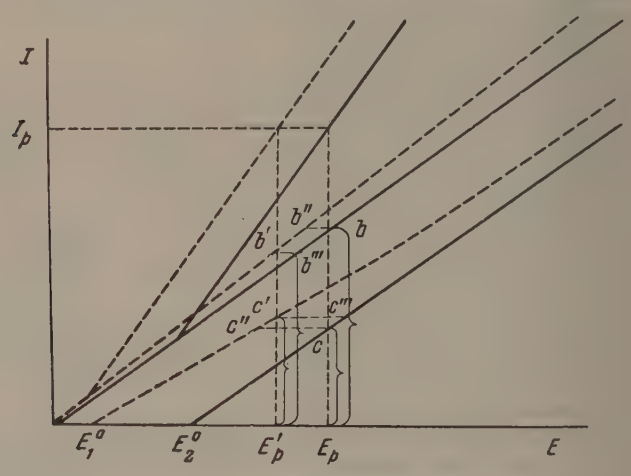


Рис. 2

количества выделяющихся металлов должны быть пропорциональны пло ностям токов соответственно $E_p c$ и $E_p b$. Смещение же потенциалов разряд ионов компонентов при их вхождении в сплав приводит к изменению эти соотношений, и количества выделяющихся металлов становятся пропор циональными величинам $E_p' c'$ и $E_p' b'$.

Из схемы рис. 2 видно, что в том случае, когда сближение, потенци алов разряда ионов металлов обусловлено энергией смешения, сум марная поляризационная кривая должна всегда лежать в области по тенциалов более положительных, чем это соответствует поляризацион ным кривым, характеризующим процессы разряда ионов с образование чистых металлов.

Смещение поляризационной кривой при осаждении сплава в облас более электроотрицательных потенциалов по сравнению с кривой, получен ной суммированием кривых выделения чистых компонентов, и тем боле по сравнению с поляризационными кривыми для процессов электроосаж дения чистых металлов, указывает на наличие иных причин сближени потенциалов разряда ионов. Такого рода причинами могут оказаться из менение энергетического состояния ионов в растворе, изменение строени двойного слоя, влияющее на кинетику процесса, и т. д. Смещение потен циалов разряда ионов за счет энергии смешения в этом случае, разумеет ся, также может иметь место, но не оно в подобных случаях определяе сближение потенциалов выделения.

С этой точки зрения, следует признать несостоятельными использова ные некоторыми авторами [2] объяснения возможности осаждения лату ни из щавелевокислой ванны. В этом случае поляризационная крива

ыделения сплава лежит в области более электроотрицательных значе-ий потенциалов, чем даже поляризационная кривая, характеризующая роцесс разряда ионов одного из компонентов, и, следовательно, причину эвместного осаждения и смещения потенциала выделения в электроот-ицательную сторону следует искать в явлениях другой природы.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрен вопрос о соотношении между величинами смещения по-энциалов разряда ионов металлов за счет энергии взаимодействия при бразовании сплава и сближением потенциалов осаждения металлов.

2. Показано, что даже при наличии значительной энергии взаимодей-твия и смещения потенциалов выделения металлов в положительную сто-ону, сближения потенциалов может и не наблюдаться, если величины мещения для обоих компонентов будут одного порядка.

3. На основе рассмотрения зависимости изменения свободной энергии истемы при образовании сплава от его состава показано, что энергия вза-модействия может приводить к сближению потенциалов выделения ме-аллов только до определенной концентрации электроотрицательного еталла в сплаве.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
1.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

. Ю. М. Полукаров, К. М. Горбунова, Журн. физ. химии, 30, 515, 1956
. А. И. Стабровский, Журн. прикл. химии, 24, 471, 1954.

ТОРМОЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОДИФФУЗИИ ВОДОРОДА В ЖЕЛЕЗО И СТАЛЬ ПОВЕРХНОСТНЫМИ ПЛЕНКАМИ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ

Л. И. Фрейман и В. А. Титов

В ряде работ [1—3] описывается способ электрохимического травлени стальных изделий на катоде, когда в травильную ванну вводятся ионы свин ца или олова, осаждающиеся при протекании тока на поверхност катода в виде пленки, которая защищает сталь от подтравливания и, ка считают, от наводораживания. В то же время некоторые исследовател приводят данные об увеличении количества водорода, диффундирующег в железные катоды при наличии на их поверхности пленок олова или свин ца [4—6].

Экспериментальные данные ряда исследователей приводят к выводу что лишь в результате действия определенных ядов (As, S, Se, Te и др.) — катализаторов электродиффузии водорода — в железо и сталь могут про никать такие количества электролитически выделяемого водорода, кото рые приводят к снижению механических свойств металла.

В связи с этим представляет интерес исследовать торможение электро диффузии водорода, катализируемой ядом, при наличии на поверхности железа и стали пленок олова, свинца и других металлов, могущих ока заться применимыми для защиты стали от наводораживания при катод ном травлении.

В настоящей работе исследовалось влияние гальванических осадко металлов: свинца, олова, меди и никеля на электродиффузию водорода че рез мембраны из железа и стали при введении в электролит (серную кис лоту) соли $NaAsO_2$ в качестве яда.

Опыты проводились при помощи прибора, отличающегося от обычно применя емых приборов этого типа способом крепления опытного образца (рис. 1).

Опытный образец *1* прижимался к столику *2* шлифованным торцом нижней горло вины стеклянного цилиндра *3*. Нажим на цилинд осуществлялся при помощи верх ней планки *4* и гаек *5*. В цилиндр заливался электролит, и в верхнюю горловину ег вставлялась пробка с платиновым анодом *6*. Опытный образец подключался к отри цательному полюсу выпрямителя. Вакуумная плотность крепления образца обеспе чивалась резиновыми прокладками *7* и *8*, покрытыми тонким слоем смазки. Величин поляризуемой, а также и диффузионной поверхности образца составляла 12,5 *см*²

Часть водорода, выделяющегося на поляризационной стороне опытного образца диффундировала через него в полость *9*, изолированную парафином, далее через кау чуковую трубку в бюретку *10*. Объем продиффундировавшего водорода измерялс в бюретке, где перед опытами создавалось разрежение; цена деления бюретки 0,02 *см*³ Существенное, со стороны техники эксперимента, удобство состоит в том, что конструк ция крепления опытного образца не требует специальной формы его и позволяет ра ботать с образцами различных размеров. В наших опытах образцами служил пластинки железа «Армко» и пружинной стали 65Г размерами 60 × 90 *мм*. Железо и сталь применялись после холодной прокатки и отжига при 700° С (см. стр. 891).

Химический состав металла образцов приведен в таблице (стр. 883).

Толщина образцов измерялась после их подготовки и составляла у железа «Армко» 0,17 ± 0,01 *мм*, у стали 65Г 0,23 ± 0,01 *мм*. Подготовка образцов про водилась следующим образом: вначале образцы обезжиривались венской известью затем травлением с них удалялась окалина. После этого образцы зачищались наж дачной бумагой № 220 и снова обезжиривались венской известью. После каждой опера ции образцы промывались в проточной воде; последняя промывка проводилась в де стиллированной воде. Затем часть образцов из железа «Армко» покрывались с одной стороны гальваническими осадками никеля (в кислом электролите), меди (в циани стом или щавелевокислом электролите), свинца (борфтористоводородном электролите и олова (в кислом или станнатном электролите).

Опыты проводились при температуре 21±1°С. В качестве электролита при опытах применялся 10%-ный раствор серной кислоты с добавкой $NaAsO_2$. Метамышьяковистокислый натрий является сильным катализатором диффузии электролитически выделяющегося водорода, поэтому его добавки ускоряли опыты.

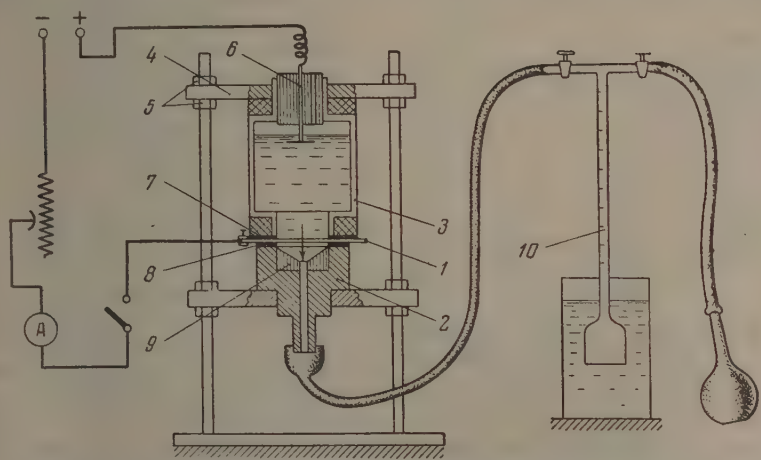


Рис. 1. Схема прибора для изучения электродиффузии водорода через металлические мембраны

Влияние мышьяка на электродиффузию водорода нами выяснялось при катодной поляризации железных мембран в 10% H_2SO_4. В отсутствие мышьяка диффузии водорода не наблюдалось в течение двух часов с начала опыта; наоборот, в присутствии соли $NaAsO_2$ водород начинал накапливаться в бюретке уже через 1 ÷ 1,5 мин. после включения тока. При изучении зависимости скорости диффузии от концентрации $NaAsO_2$ в растворе, проводившемся при плотности тока 100 и 50 mA/*см*², было установлено, что концентрация $NaAsO_2$, равная $1 \cdot 10^{-5}$ *M*, является такой, выше которой скорость электродиффузии практически остается постоянной. Для всех дальнейших опытов нами был выбран 10%-ный раствор серной кислоты с добавкой $2{,}4 \cdot 10^{-5}$ *M* метамышьяковистокислого натрия. В этом растворе вначале была установлена зависимость скорости диффузии от плотности тока (рис. 2). Скорость стационарного потока диффузии при плотностях тока свыше 50 mA/*см*² возрастает с увеличением плотности тока очень медленно. Поэтому плотность тока, равная 50 mA/*см*², была принята во всех дальнейших испытаниях.

По поляризационным кривым железа «Армко», снятым в выбранном нами растворе, можно было заключить, что мышьяк не влияет на анодный

Химический состав образцов металла, проценты

Металл	Элемент							
	C	Si	Mn	Cu	Cr	Ni	S	P
Железо Армко	0,023	Следы	0,032	0,18	Следы	Следы	0,018	0,010
Сталь 65Г	0,68	0,30	0,90	—	0,10	»	0,030	0,035

процесс коррозии и резко тормозит катодный процесс. Мышьяк, выделяющийся на поверхности железа, в условиях опытов не наблюдается визуально, однако при анодной поляризации образцов, вначале подвергавшихся катодной поляризации, мышьяк, находившийся на их поверхности, отделяется от нее в виде плотной пленки.

Можно предположить, что отравление поверхности железа мышьяком в растворе $H_2SO_4 + NaAsO_2$ происходит в результате коррозии и восстановления анионов AsO_2'.

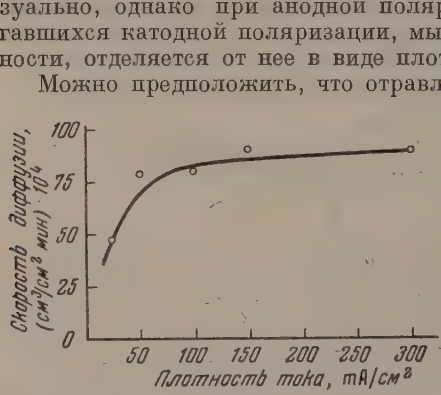


Рис. 2. Зависимость скорости электродиффузии от плотности тока. Раствор 10% $H_2SO_4 + 2{,}4 \cdot 10^{-5}$ M $NaAsO_2$

Суммарная реакция отравления поверхности железа может быть представлена следующим уравнением:

$$3Fe + 2HAsO_2 + 3H_2SO_4 = 2As + 3FeSO_4 + 4H_2O.$$

Выделяющийся мышьяк тормозит катодный процесс, причем по мере накопления мышьяка коррозия практически прекращается, и дальнейшее выделение мышьяка не происходит.

Если предположить, что деполяризация микрокатодов на поверхности железа происходит за счет реакции, которая мышьяком не тормозится, то с таким деполяризатором можно получить более толстые пленки мышьяка и изучить их влияние на процесс электродиффузии. В качестве возможного деполяризатора был выбран нитрат-ион. Оказалось, что при введении в наш раствор азотной кислоты скорость стационарного потока диффузии снижается, и при концентрации кислоты свыше 46 *г/л* скорость диффузии остается постоянной (рис. 3). Интересно заметить, что в этом случае на мембране образуется ясно видимая черная довольно плотная пленка мышьяка, которая тормозит диффузию водорода.

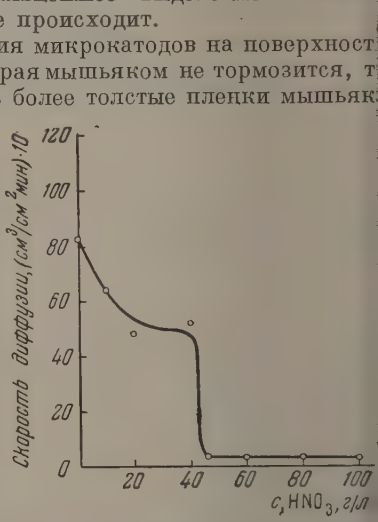


Рис. 3. Влияние содержания азотной кислоты в растворе 10% H_2SO_4 + $+2{,}4 \cdot 10^{-5}$ M $NaAsO_2$ на скорость диффузии. Плотность тока 100 mA/см²

Можно предположить, что выделение мышьяка на поверхности железа происходит по той же реакции.

На основании изложенных экспериментальных данных можно заключить, что мышьяк ускоряет электродиффузию, находясь на поверхности железа в виде очень тонких пленок, и тормозит электродиффузию, находясь на поверхности железа в виде достаточно плотных пленок. Кроме этого, в том случае, когда электродиффузия водорода в железо катализируется мышьяком, защита металла от наводораживания должна сводиться к защите его от коррозии (подтравливания) в травильном растворе.

Опыты с двухслойными пластинками*. При изучении диффузии через железные пластинки, на поверхности которых на

* В принятых ниже обозначениях значок MeFe соответствует случаю, когда металл Me гальванопокрытия находится на поляризационной стороне пластинки, а значок FeMe—когда металл покрытия находится на диффузионной стороне пластинки.

ходятся защитные гальванопокрытия, представляет интерес выяснить, является ли торможение электродиффузии металлом гальванопокрытия чисто физическим процессом, который осуществляется за счет малого коэффициента диффузии водорода в осажденном металле, или это торможение обусловлено действием поверхностных электрохимических факторов.

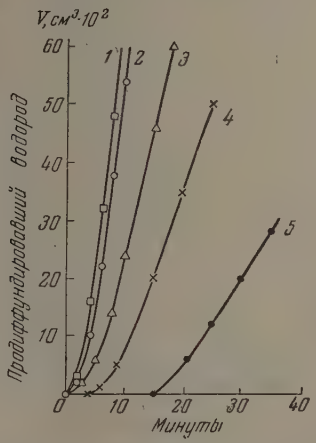


Рис. 4. Зависимость количества продиффундировавшего водорода от времени для пластинок, покрытых медью. Раствор 10% H_2SO_4 + $2{,}4\cdot10^{-5}$ *M* $NaAsO_2$. Плотность тока 50 mA/*см*². *1* — FeCu, $\delta_{Cu} = 7\ \mu$; *2* — FeCu, $\delta_{Cu} = 0{,}1\ \mu$; *3*—CuFe, $\delta_{Cu}=0{,}1\ \mu$; *4* — CuFe, $\delta_{Cu} = 0{,}5\ \mu$; *5*—CuFe, $\delta_{Cu} = 7\ \mu$

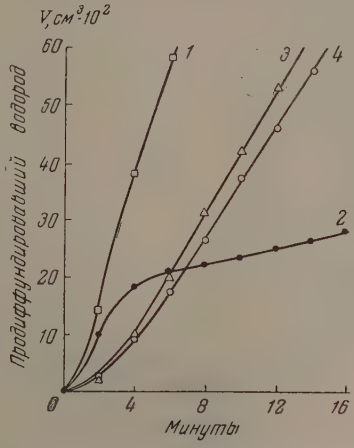


Рис. 5. Зависимость количества продиффундировавшего водорода от времени для пластинок, покрытых оловом. Раствор 10% H_2SO_4+$2{,}4\cdot10^{-5}$ *M* $NaAsO_2$. Плотность тока 50 mA/*см*². *1* — SnFe, $\delta_{Sn} = 0{,}1\ \mu$; *2* — SnFe, $\delta_{Sn} = 0{,}5\ \mu$; *3* — FeSn, $\delta_{Sn} = 0{,}1\ \mu$; *4* — FeSn, $\delta_{Sn} = 0{,}5\ \mu$

В том случае, когда толщина гальванопокрытия достаточно мала по сравнению с толщиной железной пластинки, можно предполагать, что если скорость электродиффузии, когда на поляризационной стороне пластинки находится металл гальванопокрытия, значительно отличается от скорости электродиффузии, когда металл гальванопокрытия находится на диффузионной стороне пластинки, то это различие определяется электрохимическим процессом. Физическая проницаемость двухслойной пластинки при таком ее обращении может считаться, в первом приближении, постоянной. Поляризация двухслойных пластинок проводилась в растворе 10% H_2SO_4 + $2{,}4\cdot10^{-5}$ *M* $NaAsO_2$ при плотности тока 50 mA/*см*².

При испытании пластинок CuFe, покрытых слоем меди толщиной 3 μ в цианистой ванне, и пластинок SnFe, покрытых слоем олова толщиной 4 μ в станнатной ванне, диффузии не наблюдалось в течение двух часов. Если эти пластинки повернуть к раствору поверхностью, свободной от гальванопокрытий, то скорость диффузии совпадала со скоростью диффузии через пластинки Fe без покрытий. Осадки олова и меди полученные в указанных электролитах, были мелкокристаллическими, плотными и защищали железо от проникновения водорода, повидимому, защищая также железную пластинку в условиях опытов от коррозии и от отравления поверхности мышьяком.

Представляло интерес исследовать влияние на диффузию достаточно пористых осадков меди и олова. Для получения крупнокристаллических осадков меди был использован щавелевокислый электролит, для получе-

ния крупнокристаллических осадков олова — кислый электролит без присадок, способствующих измельчению структуры покрытия.

Кривые: диффузия — время, для пластинок, омедненных и лужеными в указанных электролитах, представлены на рис. 4 и 5. Кривые этой же зависимости для пластинок, покрытых никелем и свинцом, изображены на рис. 6 и 7. Как следует из полученных результатов, медь и никель

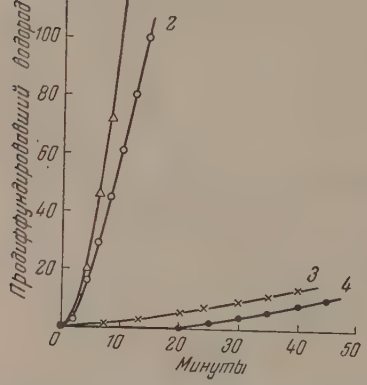


Рис. 6. Зависимость количества продиффундировавшего водорода от времени для пластинок, покрытых никелем Раствор 10% H_2SO_4 + 2,4·10⁻⁵ *M* $NaAsO_2$. Плотность тока 50 mA/*см*². *1* — FeNi, $\delta_{Ni} = 0,1\ \mu$; *2* — FeNi, $\delta_{Ni} = 2,5\ \mu$; *3* — NiFe, $\delta_{Ni} = 0,1\ \mu$; *4* — NiFe, $\delta_{Ni} = 2,5\ \mu$

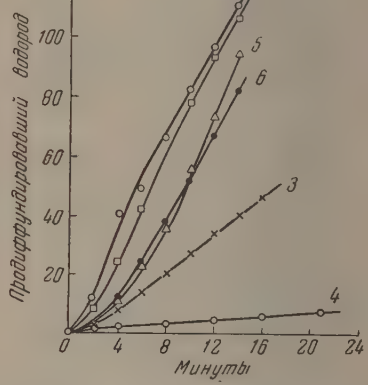


Рис. 7. Зависимость количества продиффундировавшего водорода от времени для пластинок, покрытых свинцом. Раствор 10% H_2SO_4 + 2,4·10⁻⁵ *M* $NaAsO_2$. Плотность тока 50 mA/*см*². *1* — PbFe, $\delta_{Pb} = 0,1\ \mu$; *2* — PbFe, $\delta_{Pb} = 0,5\ \mu$; *3* — PbFe, $\delta_{Pb} = 2,5\ \mu$; *4* — PbFe, $\delta_{Pb} = 10\ \mu$; *5* — FePb, $\delta_{Pb} = 2,5\ \mu$; *6* — FePb, $\delta_{Pb} = 10\ \mu$

резко увеличивают индукционный период диффузии и понижают скорость стационарной диффузии. Достаточно тонкие пленки олова и свинца (рис. 5, кривая *1* и рис. 7, кривые *1*, *2*) сокращают индукционный период диффузии. Достаточно толстые пленки олова и свинца (рис. 5, кривая *2* и рис. 7, кривые *3* и *4*) уменьшают скорость стационарной диффузии. Во всех случаях, когда гальванопокрытие находится на диффузионной стороне образца, скорость электродиффузии мало отличается от таковой для пластинок Fe, что свидетельствует о электрохимическом механизме торможения диффузии для пластинок MeFe. Кроме того, сравнение результатов опытов для пластинок CuFe, меднившихся в цианистом и щавелевокислом электролитах, позволяет сделать вывод, что решающую роль для торможения электродиффузии играет не толщина, а плотность защитного гальванопокрытия.

Сокращение индукционного периода диффузии при наличии на поверхности железа тонких пленок олова и свинца нельзя объяснить более быстрым выделением мышьяка в результате увеличившейся скорости коррозии, как это наблюдалось, например, при введении азотной кислоты в раствор H_2SO_4 + $NaAsO_2$. Пленки олова и свинца должны в условиях опытов снижать скорость коррозии железа ввиду высокого перенапряжения водорода на этих металлах. Поэтому сокращение индукционного периода диффузии пленками олова и свинца — результат непосредственного влияния этих металлов на электродиффузию как ядов, уже находящихся в начале опыта на поверхности железа при относи-

ельно медленном процессе отравления ее мышьяком. Ход кривой 2 на рис. 5 можно объяснить тем, что выделяющийся в результате коррозии на поверхности пластинки мышьяк забивает поры оловянного покрытия, в результате чего образуется достаточно плотная пленка из двух ядов — Sn и As, — тормозящая электродиффузию водорода. Однако можно дать и другое объяснение, предполагая, что каталитическая активность олова как яда падает со временем.

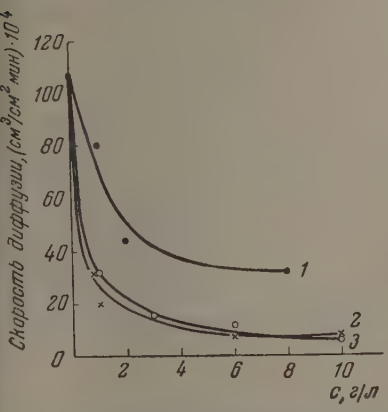


Рис. 8. Влияние концентрации солей олова, никеля и меди в растворе 10% H_2SO_4 + 2,4·10⁻⁵ *M* $NaAsO_2$ на скорость диффузии. Сталь 65Г, плотность тока 100 mA/*см*².
1 — $SnCl_2 \cdot 2H_2O$; *2* — $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; *3* — $NiSO_4 \cdot 7H_2O$

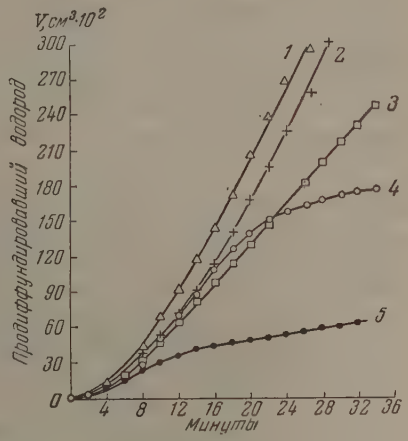


Рис. 9. Зависимость количества продиффундировавшего водорода от времени при поляризации с различными анодами в растворе 10% H_2SO_4 + +2,4·10⁻⁵ *M* $NaAsO_2$. Плотность тока (анодная и катодная) 100 mA/см². Сталь 65Г. *1* — Pb анод; *2* — Pt анод; *3* — Sn анод; *4* — Ni анод; *5* — Cu анод

Опыты с введением в раствор ионов Cu^{2+}, Ni^{2+}, Sn^{2+} и Pb^{2+}. Введение в кислые электролиты для катодного травления ионов металлов, дающих на поверхности катодов при протекании тока защитную пленку, представляет собой практический прием, применяемый при катодном травлении стали. Поэтому представляло интерес провести соответствующие опыты с образцами из пружинной стали, борьба с наводораживанием которой имеет особенно большое значение. Опыты проводились с образцами из широко распространенной пружинной стали 65Г при плотности тока 100 mA/*см*² в растворе 10% H_2SO_4 + 2,4·10⁻⁵ *M* $NaAsO_2$. Если этот раствор насыщался ионами Pb^{2+}, то наблюдалось сокращение индукционного периода диффузии и некоторое повышение скорости стационарной диффузии. При введении в раствор ионов Sn^{2+} ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) при всех исследованных концентрациях (до 8, 4 *г/л*) наблюдалось сокращение индукционного периода диффузии.

На рис. 8 изображен график зависимости скорости стационарной диффузии от концентрации солей олова, меди и никеля в опытном растворе. Из графика видно, что скорость диффузии падает с увеличением концентрации солей металла и достигает практически постоянной величины при их концентрации, начиная от 7,0 *г/л*. Образующиеся пленки меди и никеля в условиях опыта уменьшают диффузию значительно эффективнее, чем пленки олова.

На рис. 9 представлены результаты опытов поляризации стали 65Г анодами из указанных металлов*. Для сравнения на этом же графике

* Анодная плотность тока во всех этих опытах составляла 100 mA/*см*².

нанесена кривая *2* для опыта с индифферентным платиновым анодом. С метим, что осадки никеля, получавшиеся на поверхности образцов к при введении в раствор сульфата никеля, так и при поляризации с ни левым анодом, по внешнему виду мало отличались от осадков, получе ных в электролите для никелирования. Свинец осаждался в виде оче тонкой сильно пористой пленки, олово и медь давали типичные губчат осадки. В опыте с оловянным анодом толщина губчатого осадка дост гала 5 *мм*, однако скорость диффузии при этом была достаточно высок (рис. 9, кривая *3*). Это указывает на то, что торможение электродиффузи определяется не толщиной, а плотностью осадка.

Проведенные опыты с двухслойными пластинками и опыты с ионам металлов (введение солей и анодов) позволяет придти к заключению, ч введение в электролиты для катодного травления ионов свинца и оло связано с известной опасностью увеличения количества водорода, прон кающего в металл за время его травления, если только образование пло ной защитной пленки не происходит достаточно быстро.

Применение для защиты стали пленок меди и никеля, которые возни кают при введении в травильную ванну ионов меди или никеля, с тако опасностью не связано. Во всех случаях необходимым условием защит стали от наводораживания при катодном травлении является достаточн быстрое образование плотной пленки защитного металла на поверхно сти стального катода.

ВЫВОДЫ

1. Предложен механизм отравления поверхности железа мышьяко в кислых растворах, протекающего в результате коррозионного процесса

2. Защита стали от коррозии (если электродиффузия водород катализируется мышьяком) является одновременно и защитой ее от наво дораживания.

3. Показано, что тонкие пленки мышьяка на поверхности железа ус коряют электродиффузию водорода, в то время как достаточно толсты (плотные) пленки мышьяка тормозят ее.

4. В условиях опытов тонкие пленки олова и свинца ускоряют электро диффузию водорода в железо, а достаточно толстые (плотные) пленки эти металлов тормозят электродиффузию.

5. Пленки меди и никеля на поверхности железа тормозят электро диффузию, причем эффект торможения увеличивается с увеличением тол щины (плотности) пленок этих металлов.

Институт стали
им. И. В. Сталина
Москва

Поступила
6.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. C. H. Fink a. T. N. Wilber, Trans. Electrochem. Soc., **66**, 381, 1934.
2. В. И. Лайнер, Электролитическая полировка и травление металлов, Машгиз 1947, стр. 78.
3. В. И. Лайнер и Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, ч. 1 Металлургиздат, 1953, стр. 104.
4. F. Korber U. H. Ploum, Mitt. Kais. Wilh. Inst. Eisenforschung, **14**, 229 1932.
5. W. Baukloh u. G. Zimmerman, Arch. Eisenhüttenwesen, **9**, 459, 1936
6. А. Е. Сабинина и Л. А. Полонская, Журн. физ. химии, **6**, 107 1935.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ К ТЕОРИИ СОВМЕСТНОГО ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ В РАСТВОРЕ

I. ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ПРИ КАТАЛИЗЕ H_2O_2 СОЛЯМИ КАЛЬЦИЯ И МОЛИБДЕНА

Г. А. Богданов, Т. И. Беркенгейм и В. А. Щербинин

Описание газометрического метода, применяемого в настоящем исследовании, и литература вопроса даны в предыдущих сообщениях [1].

Кинетика каталитического разложения перекиси водорода при совместном действии $CaCl_2$ и Na_2MoO_4 имеет сходство с кинетикой катализа H_2O_2 в присутствии $CaCl_2$ и Na_2WO_4 [2].

Один хлорид кальция не катализирует процесс распада H_2O_2 в кислой и в нейтральной среде; раствор, содержащий $CaCl_2$ и H_2O_2, бесцветен и образует одну фазу. Между тем отдельно взятый молибдат натрия вызывает гомогенное каталитическое разложение H_2O_2 [3].

Каталитическое разложение перекиси водорода при совместном присутствии $CaCl_2$ и Na_2MoO_4 является гомогенным. Реакционная смесь в начале процесса окрашена в вишневый цвет, затем, по мере уменьшения концентрации H_2O_2 вследствие ее разложения, интенсивность вишневого окрашивания постепенно ослабевает, цвет переходит в желтый. В самом конце опыта, когда концентрация перекиси водорода становится исчезающе малой, образуется осадок белого цвета.

На приводимых рисунках по оси ординат откладывалась скорость реакции в *г-экв л/мин*, а по оси абсцисс — концентрация H_2O_2 в *г-экв/л*.

На рис. 1 кинетические кривые получены в условно нейтральной среде при 25° С и при начальной концентрации перекиси водорода $c_{H_2O_2} = 0{,}35\,N$.

Кривая *1* рис. 1 отвечает действию одного молибдата натрия при его концентрации $c_{Mo} = 0{,}0167\ M$.

Кривая *2* рис. 1 соответствует совместному действию молибдата натрия и хлорида кальция при $c_{Mo} = c_{Ca} = 0{,}0167\ M$.

При взгляде на представленный рисунок бросаются в глаза три весьма интересных обстоятельства.

а) Прибавление хлорида кальция к молибдату натрия резко уменьшает скорость реакции: при эквимолекулярных концентрациях молибдата натрия и хлорида кальция скорость катализа на большей части течения реакции уменьшается приблизительно в два раза по сравнению с каталитическим действием одного молибдата натрия.

б) Кинетические кривые имеют явно выраженный максимум скорости в координатах v, c.

в) Характер кинетических кривых в присутствии и в отсутствие хлорида кальция остается постоянным: возрастание скорости в начале реакции — максимум—падение скорости приблизительно по уравнению первого порядка.

Может возникнуть предположение, что наблюдаемое замедление скорости обусловлено присутствием иона хлора.

В связи с этим была проведена серия опытов, в которой вместо хлорида кальция вводился нитрат кальция. Эти опыты показали, что кинетические кривые, полученные с участием $CaCl_2$, или $Ca(NO_3)_2$, мало отлича-

ются не только по своему характеру, но и по абсолютной скорости процесса. Отсюда вытекает, что кинетика данного каталитического процесса почти не зависит от природы аниона (Cl^- или NO_3^-) и определяется только присутствием иона кальция.

Для того чтобы объяснить наблюдаемые факты, прежде всего необходимо доказать, что изучаемая реакция представляет собой настоящий катализ. С этой целью была проведена серия опытов с различными начальными концентрациями перекиси водорода, которые показали, что скорость реакции не зависит от начальной концентрации субстрата.

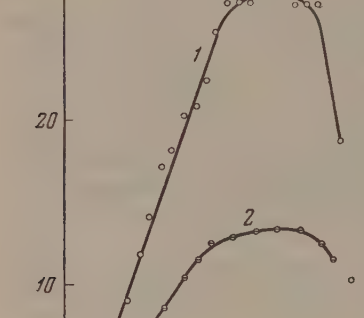


Рис. 1

Кинетические кривые сохраняют максимум, который наиболее явно выражен при относительно больших начальных концентрациях перекиси водорода; при начальной концентрации H_2O_2, равной 1,044 N, возрастающая и убывающая части кривой в координатах v, c приблизительно симметричны. Максимум скорости соответствует приблизительно половине начальной концентрации субстрата. Независимость скорости реакции от начальной концентрации реагирующего вещества укладывается в рамки представления об обратимом и относительно быстром образовании промежуточных соединений; а это обстоятельство, в свою очередь, указывает на то, что изучаемая реакция является настоящей каталитической реакцией, а не представляет автокаталитический, консекутивный или иной процесс, при котором также вполне возможен максимум кривых скорости [4,5].

Отсюда следует, что наблюдаемый максимум кинетических кривых обусловливается образованием, по меньшей мере, двух различных по своему составу и свойствам промежуточных продуктов. В состав предполагаемых соединений входят молибден, кальций и перекисный кислород [6]. Вследствие того что кинетические кривые в координатах v, c при постоянных условиях то возрастают, то убывают, промежуточные вещества отличаются прежде всего, содержанием в их составе перекисного кислорода.

Наличие минимума (граничного) в начале реакции позволяет, правда с некоторой осторожностью, указать на то, что в растворе более устойчив тот промежуточный продукт, который содержит больше перекисного кислорода, хотя они оба мало устойчивы [1].

Как указывалось, имеет место аналогия кинетики данного катализа с кинетикой катализа H_2O_2 в присутствии солей кальция и вольфрамата. Эта аналогия кроется в основе самого механизма, и, в частности, она обусловлена одинаковым числом возникающих промежуточных продуктов со сходными в некоторых отношениях кинетическими и термодинамическими константами.

В данной каталитической реакции максимум скорости, после которого наблюдается течение реакции приблизительно по уравнению первого порядка на значительно большем своем протяжении, выражен более резко, чем это имело место при катализе H_2O_2 под влиянием $CaCl_2$ и Na_2WO_4*.

* При катализе H_2O_2 солями $CaCl_2 + Na_2WO_4$ выделены нами два промежуточных продукта состава $CaWO_6$ и $CaWO_8$.

Наблюдаемая разница объясняется различием свойств и, возможно, оставом возникающих промежуточных продуктов.

Как видно из приведенных рисунков, после максимума кинетические ривые более или менее отвечают уравнению первого порядка на узком частке, а в общем они уклоняются от прямой и слегка выпуклы от оси бсцисс.

Если первый порядок реакции имеет место на значительном протяжеии процесса или образуются вогнутые к оси абсцисс кривые, то вполне роятно образование низшего перекисного промежуточного продукта остава $CaMoO_6$ с относительно большой онстантой равновесия. В таком случае пуклость кинетических кривых вообще е исключается, однако становится менее роятной.

Анализ кинетических кривых — приом только качественный — дает неоднозначное решение вопроса относительно соава образующихся перекисей вследствие го, что характер максимума и его поожение могут определяться значениями онстант распада и констант равновесия омежуточных соединений. Несомненным ляется то, что кинетика изученной каалитической реакции охватывается уравнием вида:

$$v = f\,\frac{k_1K_1c^n + k_2K_2c^m}{1 + K_1c^n + K_2c^m}$$

ли

$$v = f_1f_2\,\frac{k_1K_1c^n + k_2K_2c^m}{1 + K_1c^n + K_2c^m},$$

е v, f, c, K, k — соответственно скорость тализа, концентрация катализатора, нцентрация субстрата, константы равесия и константы распада промежуточх веществ. Функция v от c может иметь ксимум при одном вещественном полотельном корне.

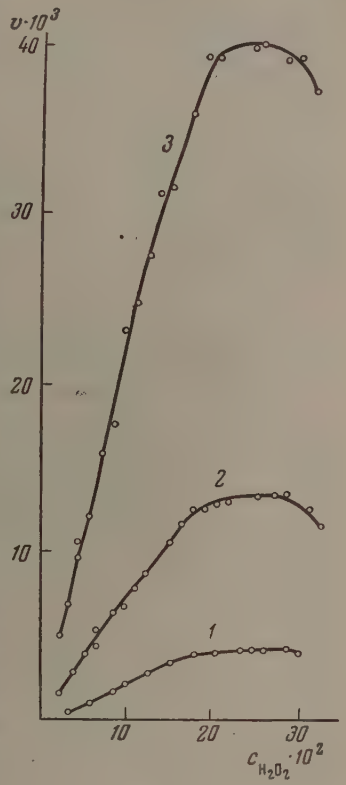


Рис. 2

Чем же можно объяснить отрицателье влияние ионов кальция на скорость тализа?

Причину наблюденного явления следует искать в кинетических и термонамических свойствах возникающих промежуточных соединений. режде всего необходимо считаться с константами их распада. Константы распада пермолибдатов кальция, являющихся промежуточными проктами рассматриваемого случая катализа в растворе, меньше констант спада пермолибдатов натрия, а отсюда неизбежно вытекает уменьшеe скорости катализа в присутствии солей кальция.

Для выяснения температурной зависимости была проведена серия опыв при разных температурах.

На рис. 2 кинетические кривые *1, 2, 3* отвечают температурам, равным ответственно 15, 25, 35°C. В этих опытах начальные концентрации каализаторов и субстрата оставались постоянными, равными $c_{Ca} = c_{Mo} = 0{,}0167\ M$, $c_{H_2O_2} = 0{,}34N$, среда условно нейтральная.

Как видно из приведенного рисунка, характер кинетических кривых ень мало изменяется при изменении температуры. Кривые имеют максим, который тем более резко выражен, чем выше температура. При по-

нижении температуры кривые вытягиваются вдоль оси абсцисс, перехо вначале реакции почти к нулевому порядку. Максимум кривых и набл даемое относительно небольшое изменение порядка реакции указыва на то, что, независимо от температуры, образуется одно и то же число п межуточных соединений.

Увеличение скорости реакции при повышении температуры прибл зительно равномерно. Отношение величин ординат скоростей γ при изм нении температуры на 10° остается постоянным, равным около 3,2. Эн гия активации E равна 21,22 *ккал*. Неизменяемость γ и E на протяжен всего хода катализа говорит в пользу предположения, что образующи промежуточные продукты мало отличаются друг от друга своими зна ниями энергии активации.

Перейдем теперь к рассмотрению влияния ионов водорода на скоро катализа.

Оказалось, что при содержании серной кислоты в реакционной см до 0,0025 M скорость реакции очень мало отличается от скорости в усл но нейтральной среде. Однако при последующем увеличении концент ции H_2SO_4 до 0,005 M скорость катализа довольно значительно снижа ся, уменьшаясь приблизительно в три раза по сравнению со скорост в условно нейтральной среде.

Порядок реакции по мере изменения концентрации кислоты не изм няется; вследствие этого имеет место равномерное уменьшение скоро на всем протяжении течения реакции от начала до практически полно ее завершения.

Постоянство отношения ординат скоростей в растворах с различн концентрацией кислоты при двух или нескольких промежуточных п дуктах может указывать на то, что ионы водорода переводят активн катализатор в малоактивное каталитическое состояние. Вероятнее все следует допустить превращение каталитически активных солей в гораз менее активные в каталитическом отношении кислоты. Поэтому рассм ренные подробно одним из нас ранее кинетические уравнения, объясня щие влияние pH на катализ, могут быть применимы к исследованно случаю [7].

Воспользовавшись выражением $v/v_1 = f/(f - f_1)$, можно вычислить ко центрации в реакционной смеси активной соли и неактивной кисло этой соли. В этом выражении v — соответственно скорость катализа условно нейтральной среде или при относительно меньшей концентра кислоты, v_1 — скорость в присутствии кислоты или при относитель большей ее концентрации, f — концентрация активного катализатор представляющего собой соль, и f_1 — концентрация каталитически н активного вещества, представляющего, повидимому, кислоту этой сол

Из результатов опыта вытекает отношение скоростей, равное $v/v_1 =$ при общей концентрации первоначального катализатора в реакционн смеси в условиях v, равной $f = 0{,}01670\ M$.

Концентрация неактивной формы катализатора в кислой среде, в численная по уравнению, равна $f_1 = 0{,}01113\ M$. Концентрация оста шегося в активной форме катализатора, отвечающая скорости v_1, рав $f - f_1 = 0{,}00557\ M$.

Из этих вычислений видно, что концентрация каталитически деятел ного компонента уменьшилась в три раза вследствие его перехода в н активное или, во всяком случае, в гораздо менее активное состояние. Пр веденные расчеты находятся в логическом соответствии с полученны экспериментальными данными.

Высказанные предположения объясняют кинетические кривые, в ражающие механизм процесса, и получили свое подтверждение в дальне ших опытах. Интересно, что допускаемые теорией промежуточные пр дукты нами получены: один из них вишневого цвета и второй — же того.

Перейдем теперь к изложению методов их получения и результатам анализа.

Продукт вишневого цвета выделен взаимодействием Na_2MoO_4 и $CaCl_2$ при H_2O_2 при низкой температуре, но оказалось, что более удобно получать его по следующему методу. Вначале получается нормальный молибдат кальция реакцией обмена $CaCl_2 + Na_2MoO_4 = CaMoO_4 + 2NaCl$ при некотором избытке $CaCl_2$. Осадок отделяется от маточного раствора фильтрованием, промывается водой до полного отсутствия в промывных водах ионов Ca^{2+} и Cl^-. Затем к свежеприготовленному $CaMoO_4$ прибавляется охлажденная до 0—1° С 30%-ная перекись водорода при энергичном перемешивании и некотором (в случае бурного выделения кислорода) охлаждении. При этом молибдат кальция заметно растворяется и раствор приобретает вишневый цвет. Раствор отделяется от нерастворившегося избытка молибдата кальция фильтрованием при охлаждении льдом или смесью льда и соли и помещается на некоторое время на сухой лед.

В результате из раствора выделяются кристаллы вещества вишневого цвета. Кристаллы на холоду отфильтровываются при отсасывании насосом. Выделенный продукт, вопреки ожиданиям, оказался растворимым в спирте и эфире. Это обстоятельство сделало весьма затруднительным отделение продукта от примесей, главным образом от перекиси водорода. Продолжительное пропускание охлажденного воздуха не привело к желаемым результатам.

Вишневого цвета продукт образует мелкокристаллический, блестящий на солнце порошок, растворимый в воде и в органических растворителях. При комнатной температуре он на воздухе переходит в продукт желтого цвета.

Интересной особенностью продукта вишневого цвета является его неустойчивость при низкой температуре в спиртовом и, особенно, ацетоновом растворах. При охлаждении на сухом льду спиртовый и еще легче ацетоновый растворы теряют свою темновишневую окраску и приобретают светложелтую, принадлежащую, по нашему предположению, низшему перекисному продукту. Однако при комнатной температуре эти растворы становятся вишневыми, затем цвет опять медленно бледнеет, переходя, наконец, в желтый, и одновременно с этим из раствора выделяется кислород и выпадают кристаллы еще одного нового продукта, если, конечно, концентрация исходных веществ, послуживших для его возникновения, достаточна. Желтый пермолибдат образует игольчатые кристаллы, очень мало растворим в органических растворителях, лучше растворяется в водно-спиртовой и в водно-ацетоновой смесях и еще лучше в воде, сообщая растворам свою желтую окраску. В водных растворах он, выделяя кислород, скоро превращается в нормальный молибдат кальция.

Желтый пермолибдат кальция в эксикаторе при комнатной температуре в течение нескольких недель сохраняет перекисный кислород и кристаллическую структуру. При взаимодействии с перекисью водорода он мгновенно превращается в продукт вишневого цвета, что вполне согласуется с установленной обратимостью настоящего катализа.

В соответствии с поведением пермолибдатов кальция удобнее всего их получать по следующим методам.

К 8—10 *мл* 30 %-ной перекиси водорода при небольшом охлаждении, достаточном для предотвращения энергичного ее распада, прибавляется 2—3 *г* свежеприготовленного нормального молибдата кальция при непрерывном перемешивании. После практически полного растворения молибдата кальция и окрашивания раствора в темновишневый цвет смесь охлаждают и прибавляют к ней 50 *мл* охлажденного сухим льдом ацетона и оставляют на сухом льду почти до исчезновения вишневого цвета. Затем при помощи насоса быстро отфильтровывают раствор от возможного избытка (непрореагировавшего) молибдата кальция, и фильтрат оставляют

стоять при комнатной температуре и, по мере появления вишневого окрашивания с последующим исчезновением его, из раствора выпадают красивые желтые кристаллы пермолибдата кальция.

Кристаллы отсасываются на стеклянном фильтре и тщательно промываются охлажденными на сухом льду ацетоном и эфиром.

Вследствие некоторых особенностей, касающихся состава полученного желтого пермолибдата кальция, мы сочли необходимым привести таблицу результатов анализа.

Навески продукта для анализа брались от 0,2 до 0,1 *г*, из них выделялось от 19 до 10 *мл* кислорода. Иначе говоря, в анализе участвовали такие количества вещества, которые можно достаточно точно взвесить и измерить.

Отношение числа молей O_2 к 1 молю $CaMoO_4$	Отношение числа молей H_2O к 1 молю $CaMoO_4$	Время анализа продукта после выделения *
1,25	4,6	1 час
1,22	4,9	1 »
1,20	4,7	1 сутки
1,21	4,7	1 »
1,20	5,2	Сразу
1,19	5,2	»
1,21	4,8	1 сутки
1,22	4,4	3 суток
1,24	4,9	5 »
1,20	4,5	2 »
1,21	4,8	2 »
Среднее 1,21	4,8	

* Продукт хранился в эксикаторе над $CaCl_2$ в открытом бюксе.

Как видно, отношение числа молей O_2 к 1 молю $CaMoO_4$ довольно постоянно; несколько повышенное содержание воды в навесках опытов 5 и 6 объясняется, очевидно, тем, что продукт для анализа был взят тотчас же после его получения и содержал адсорбционную или гигроскопическую воду.

В соответствии с данными анализа состав желтого пермолибдата можно выразить формулой $Ca_2Mo_2O_{13} \cdot 9\ H_2O$ или $(CaMoO_6)_2O \cdot 9\ H_2O$.

Если принять во внимание, что кристаллы продукта желтого цвета при данном методе выделения его образуются в процессе распада пермолибдата кальция вишневого цвета, то можно придти к заключению, что из раствора кристаллизуется комплекс, состоящий из двух молекул $CaMoO_6 \cdot 4H_2O$, связанных между собой кислородом — $(CaMoO_6 \cdot O \cdot CaMoO_6) \cdot 9\ H_2O$, либо он, кристаллизуясь из раствора перекиси водорода, увлекает одну молекулу H_2O_2, и в таком случае его состав должен определяться формулой $(CaMoO_6 \cdot H_2O_2 \cdot CaMoO_6) \cdot 8H_2O$, хотя при лежании в открытом бюксе в эксикаторе даже в течение двух недель состав его сохраняется неизменным.

Визуальные наблюдения, произведенные над желтым пермолибдатом кальция, не оставляют никакого сомнения в том, что он является химически индивидуальным веществом.

Если при охлаждении по каплям прибавлять концентрированную 40%- или 60%-ную перекись водорода к желтому пермолибдату кальция, то получается продукт вишневого цвета в кристаллическом состоянии. Судя по аналогии с другими нами изученными высшими пермолибдатами бария, стронция, а также пермолибдатами щелочных металлов, окрашенными в красные или вишневые цвета, и принимая во внимание результаты кинетических исследований, состав высшего вишневого пермолибдата кальция можно выразить формулой $CaMoO_8 \cdot nH_2O$.

Кинетика изученного катализа находит свое объяснение в образовании выделенных промежуточных перекисей — желтого и вишневого пермолибдатов. Однако наблюдаемый первый порядок реакции после максимума на значительном протяжении хода реакции дал некоторый повод к поискам более бедного перекисным кислородом продукта. В связи с этим можно указать на проведенные нами следующие наблюдения.

Если получить водный раствор (относительно разбавленный) вишневого пермолибдата взаимодействием Na_2MoO_4 и $CaCl_2$ с H_2O_2 или $CaMoO_4$ с H_2O_2; затем, после того как реакционная смесь от небольшого согревания станет лимонного цвета, прибавить к ней охлажденный этиловый спирт (около 150 *мл* на 8—10 *мл* взятой для реакции перекиси водорода), то в зависимости от концентрации, оставшейся в реакционной смеси H_2O_2, и степени охлаждения спирта выделяется из раствора сразу или после некоторого охлаждения осадок кремового цвета.

Осадок отфильтровывается на стеклянном фильтре и промывается последовательно охлажденным спиртом и эфиром.

Результаты анализа кремового продукта приводят к формуле $CaMoO_5 \cdot nH_2O$. Состав этого вещества требует дальнейшего изучения.

ВЫВОДЫ

1. Изучено газометрически совместное действие солей кальция и молибдата натрия на процесс распада перекиси водорода в растворе.

Установлено, что соль кальция резко уменьшает каталитическую активность молибдата натрия. Ионы водорода замедляют скорость катализа. Кинетические кривые объединенного действия этих солей в координатах v, t имеют максимум независимо от температуры и от концентрации ионов водорода.

2. На основании наличия максимума кинетических кривых при независимости скорости реакции от начальной концентрации субстрата сделано предположение об образовании двух различных промежуточных продуктов.

Доказательством справедливости указанного объяснения кинетических кривых явилось выделение допускаемых теорией пермолибдатов кальция, различных по составу и свойствам.

Московский авиационный технологический институт

Поступила 7.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Богданов, Журн. физ. химии, 24, 1450, 1950; 25, 323, 1951.
2. Г. А. Богданов и Т. И. Беркенгейм, Журн. физ. химии, 25, 1313, 1951.
3. Е. И. Шпитальский и А. Д. Функ, ЖРФ-ХО, ч. х, 60, 47, 1928.
4. Н. И. Кобозев, Н. Н. Соколов, Журн. физ. химии, 4, 275, 1933.
5. Н. А. Шилов, О сопряженных реакциях окисления; Москва, 1905.
6. Н. М. Эмануэль, Промежуточные продукты сложных газовых реакций; Изд-во АН СССР, М. — Л., 1946.
7. Н. А. Шилов, Сборник трудов, посвященный К. А. Тимирязеву, Москва; 1916, стр. 111; Г. А. Богданов, Журн. физ. химии, 25, 323, 1951; Л. И. Каштанов и Н. В. Казанская, Журн. физ. химии, 28, 1547, 1954.
8. Г. А. Богданов, Журн. физ. химии, 26, 766, 1952.

ЗОЛОТОЙ КАЛОРИМЕТР ДЛЯ РАБОТ ПО ТЕРМОХИМИИ РАСТВОРОВ С ТЕРМОМЕТРИЧЕСКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ В 0,00005°. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ РАСТВОРОВ ИОДИСТОГО ЦЕЗИЯ С ТОЧНОСТЬЮ ДО 0,03%

А. Ф. Капустинский, И. И. Липилина и О. Я. Самойлов

Для современного развития физической химии растворов большое значе ние приобретают термохимические исследования. Так, например, оказа лось возможным, не ограничиваясь установлением термодинамически характеристик, получить новые сведения о структуре разбавленных вод ных растворов электролитов, используя теплоты растворения солей в вод и в водных растворах кислот [1].

Еще В. Ф. Лугинин и А. Н. Щукарев [2] отмечали преимущества метал лического калориметра, сравнительно со стеклянным. Поскольку упомя нутые нами выше среды являются химически агрессивными, естественн необходимость применения таких устойчивых металлов, как золото и, час тично, платина. Для измерения же температуры мы использовали нашей калориметрической системе платиновый термометр сопротивлени как наиболее точный и одновременно наиболее чувствительный [3] из со временных термометров. Все определения, таким образом, опирали почти исключительно (кроме отсчета времени) на измерения электрически величин. Мы ставили своей задачей конструирование такой удобной дл многочисленных измерений тепловых эффектов, относящихся к разноо разным растворам различных концентраций, установки, термометрическа чувствительность которой измерялась бы стотысячными долями градуса а результативная точность исследования — сотыми долями процента, че обеспечивалось бы с должной степенью надежности получение данных требующихся для развития теории водных растворов электролитов.

УСТРОЙСТВО КАЛОРИМЕТРА

Построенная нами для достижения этой цели установка схематически предста лена на рис. 1. Золотой калориметрический стакан *1* емкостью около 400 *мл* (80 × 110 *мм* толщина стенок 0,4 *мм*, диаметр 1,0 *мм*; цельный, давленый, без пайки; ве стакана 291 *г*) устанавливается на крестообразной подставке из текстолита (ножка во внешнем калориметрическом стакане *2* из нержавеющей стали. Зазор между сте ками внутреннего и внешнего стакана составляет около 10 *мм*. Внешний стакан ге метически закрывается крышкой *3* из нержавеющей стали, прижимаемой восемью бо тами. Герметичность крышки обеспечивается тупым кольцевым ножом и резиново прокладкой. В крышку ввинчено пять труб *4* из нержавеющей стали. Верхние конц этих труб при помощи двух колец, навинчивающихся на каждую трубу, укреплен в латунном диске *5*, которым закрывается оболочка калориметра. В собранном для ра боты калориметре внешний калориметрический стакан с золотым стаканом внутр висит на этих трубах под водой оболочки.

Трубы предназначены для введения нагревателя, термометра, пробирки для о лаждения, мешалки, приспособления для внесения навески растворяемого веществ (в опытах по определению теплот растворения). Трубы, в которых проходит стержен мешалки и приспособления для внесения навески, имеют внутри масляные затворы Термометром *6* в описываемом калориметре служит платиновый термометр сопроти ления (платиновая спираль на кварцевом каркасе — геликоиде, помещенная в квар цевом чехле; сопротивление термометра составляет около 14,25 Ω). Нагреватель представляет собой изолированную манганиновую проволоку, бифилярно продету в золотой капилляр, который заварен с одного конца, сплющен вокруг проволок и свернут в виде спирали. Второй конец золотого капилляра приварен к перехо (платиновая трубка), запаянному в стеклянной трубке. В этой трубке проходят выво

агревателя, она укрепляется в одной из труб из нержавеющей стали (концы трубы рметично закрыты).

На трубе, используемой для охлаждения калориметрического стакана, на текголитовом переходе укреплена золотая пробирка *8*, погружаемая в испытуемый раствор. Для охлаждения калориметра внутрь золотой пробирки через верхнее отерстие трубы вводится металлическая же пробирка, наполненная льдом.

Мешалка *9* из платины с двумя трехлопастными пропеллерами ввинчивается в переход из плексигласа, связывающий ее со стержнем, вращающимся в масляном затворе дной из труб.

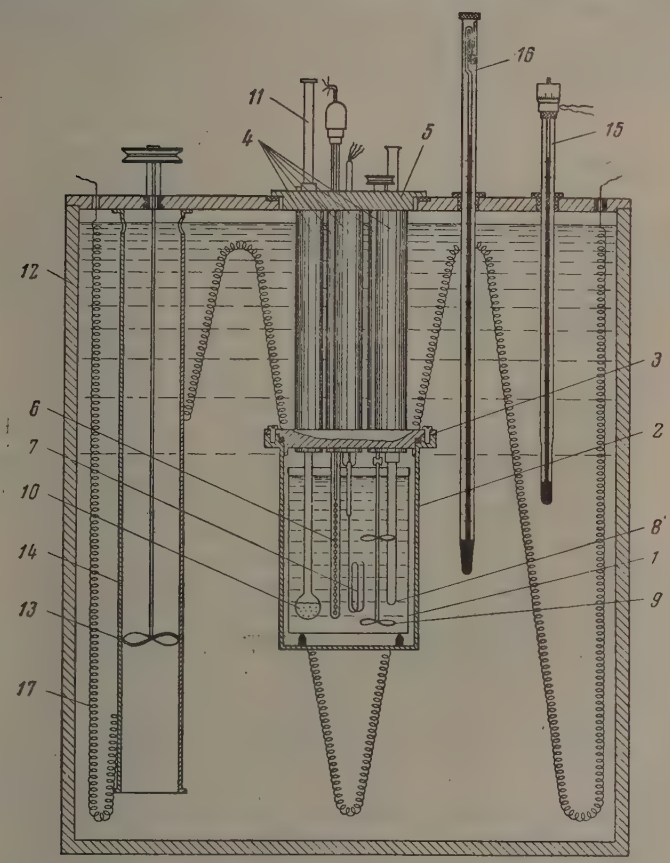


Рис. 1. Схема калориметра для определения теплоемкости растворов и теплот растворения

Приспособление для внесения навески вещества состоит из пробирки *10* с тонкостенным шариком на конце, содержащей навеску, и стержня *11*, который проходит через масляный затвор в трубе из нержавеющей стали. Стержень может быть поднят и закреплен в нужном положении. Пробирка с навеской вещества плотно закрывается и удерживается на стержне при помощи резиновой пробки, надетой на нижний конец стержня. Для достижения герметичности соединения пробирки со стержнем пробка, закрывающая пробирку, заливается пицеином. Для внесения навески растворяемого вещества опусканием стержня шарик разбивается о дно калориметрического стакана. При этом сам стержень все еще находится внутри трубы из нержавеющей стали и не попадает в раствор. При работах, в которых измеряется только теплоемкость, стержень вынут из прибора, и соответствующая труба закрыта снизу и сверху текстолитовыми заглушками. Теплоемкость пустого калориметра составляет 19,4 *кал/град*. Оболочка калориметра представляет собой цилиндрический сосуд *12* (40 × × 40 *см*) из латуни. Посредине крышки этого сосуда имеется отверстие, закрываемое диском *5* с трубами, ведущими к калориметрическому стакану. В оболочку наливается вода. Мешалка *13*, помещенная в специальной трубе *14*, обеспечивает хорошее пере-

мешивание. Регулирование температуры производится при помощи контактного тс мометра *15* и электронного реле с точностью $\pm$ 0,003° (во всех опытах поддержи лась температура 25° $\pm$ 0,003°). Температура оболочки контролируется термометр Бекмана *16*. Нагреватель *17* оболочки при помощи изоляции укреплен на внутре ней поверхности латунного сосуда.

Переменный ток, питающий установку, подается от лампового стабилизато напряжения типа СН-2 завода КИНАП.

Для определения теплоемкости через нагреватель калориметрического ст кана пропускается ток от батареи аккумуляторов. Измеряется время прохождения ток его мощность и вызываемый им подъем температуры. При определении теплот расте рения измеряется изменение температуры, вызванное растворением навески веществ После этого определяется теплоемкость калориметрической системы.

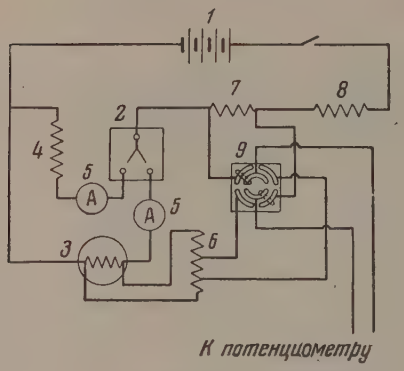


Рис. 2. Схема измерения мощности тока

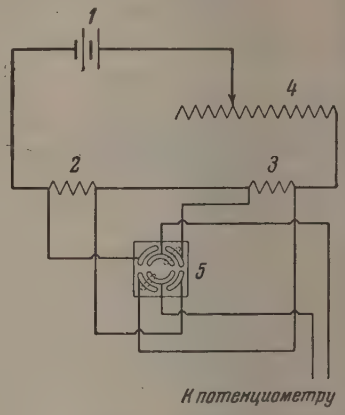


Рис. 3. Схема измерения температуры

Мощность тока измеряется при помощи схемы, изображенной на рис. 2. Напря жение от батареи аккумуляторов *1* (8 V, емкость около 90 А/час) подается на клемм прибора *2* для одновременного включения тока и секундомера. По секундомеру с точ ностью до 0,2 сек. измеряется время пропускания тока через нагреватель *3* калори метрического стакана. Прибор *2* построен по схеме, подобной той, которая приведен М. М. Поповым [4]. Этот прибор позволяет нажимом рычажка переключать ток с ба ластного сопротивления *4* на нагреватель, и обратно, с одновременным пуском и оста новкой секундомера. Балластное сопротивление (два магазина сопротивлений, с единенных параллельно) подобрано так, чтобы переключение аккумуляторов с него н нагреватель не приводило к изменению силы тока в цепи. Для контроля в цепь включ ны два амперметра *5*. Параллельно нагревателю включен делитель напряжения позволяющий измерять падение напряжения на клеммах нагревателя при прохожд нии через него тока. Кроме того, в цепь включены сопротивления 2 Ω *7* и дополнител ное сопротивление *8*. Манганиновое сопротивление *7* прокалибровано по образцовом сопротивлению 1 Ω. Напряжение с делителя напряжений *6* и сопротивления *7* пост пает на переключатель *9* — бестермоточный (свободный от собственных термо- э. д. с переключатель Соколова [5], откуда подается на высокоомный потенциометр завод Эталон. Использовался зеркальный гальванометр с чувствительностью 1,44·10 А/*мм*/*м* и внутренним сопротивлением 321 Ω. Сила тока, пропускавшегося через нагр ватель, составляла около 0,42 А. Мощность тока измерялась с точностью $\pm$ 0,02%

Для измерения температуры служит схема, изображенная на рис. 3. Ток от ба тареи аккумуляторов *1* проходит через термометр *2* последовательно с ним соедине ное эталонное сопротивление *3* и переменное сопротивление *4*, состоящее из двух па раллельно соединенных магазинов сопротивлений. Один из них — рычажной пят декадный магазин сопротивлений на 10 000 Ω (МСР-47)—позволяет точно и быстро р гулировать величину сопротивления *4*. Напряжение с термометра и эталонно сопротивления поступает на переключатель *5* такой же, как в схеме для измерен мощности тока. С переключателя оно подается на низкоомный пятикурбельны потенциометр постоянного тока (ППТН), прокалиброванный Комитетом по дела мер и измерительных приборов. Пять значащих цифр отсчетов соответствовал показаниям потенциометра, шестая бралась по отклонению гальванометра.

Для облегчения последующих расчетов измерения показаний термометра ведут в течение опыта при постоянной силе тока в цепи. Для этого в цепь и включено пер менное сопротивление *4*. Перед каждым измерением падения напряжения на терм метре потенциометр переключается на эталонное сопротивление, набирается како

то каждый раз одинаковое показание и при помощи сопротивления *4* достигается компенсация. После этого измеряется показание термометра (в течение опыта температура измерялась каждые 30 сек.). При таком способе измерений температура оказывается пропорциональной показаниям потенциометра, что составляет большое удобство при расчетах.

Для измерения температуры следует использовать низкоомный малопериодный зеркальный гальванометр, обладающий достаточной чувствительностью. При использовании зеркального гальванометра типа М 21/4 чувствительности $1{,}1\cdot10^{-8}$ V *мм/м* с критическим сопротивлением 31 Ω и периодом 7,2 сек. описываемая схема позволяет достичь термометрической чувствительности в $5\cdot10^{-5}$ град.

Термометр сопротивления был прокалиброван по точкам плавления льда, превращения десятиводного сульфата натрия (32,384°) и точке кипения воды [6]. Он отвечает всем требованиям, предъявляемым к платиновым термометрам сопротивления. Сопротивление термометра со временем не изменялось.

ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ИОДИСТОГО ЦЕЗИЯ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПРИ 25°

Описанный калориметр был использован для исследования растворов иодистого цезия, представлявших особый интерес в связи с проблемой нахождения теплоемкостей индивидуальных ионов в водных растворах [7]. Поскольку ранее выполненные измерения, в отличие от настоящей работы, были произведены на установке, калиброванной только по данным Россини, и с объектом, который не был синтезирован самими авторами и не был подвергнут ими химическому анализу [8], было желательным повторное определение.

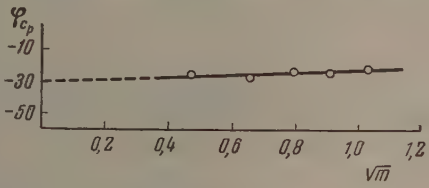


Рис. 4. Кажущиеся моляльные теплоемкости CsJ в водных растворах при 25°

Иодид цезия был приготовлен путем многократного упаривания химически чистого хлорида цезия с иодистоводородной кислотой. Для получения примененного раствора HJ частично разложившаяся кислота восстанавливалась током H_2S, сера отфильтровывалась, а кислота дважды перегонялась в приборе, все части которого соединялись при помощи шлифов. Препарат CsJ анализировался на содержание Cs весовым методом. Цезий определялся в виде Cs_2SO_4 (CsJ упаривался с химически чистой H_2SO_4, 1 : 1, остаток в течение 50 мин. прокаливался при 910° и доводился до постоянного веса). Точность анализа ± 0,2%. Содержание CsJ в препарате (среднее по данным четырех анализов) составляло 99,7%. Водные растворы CsJ готовились по весу. Растворы всех использованных концентраций анализировались на содержание цезия весовым методом. Использованная для опытов и препаративной части вода имела электропроводность $1—2\cdot10^{-6}$ $(\Omega\ см)^{-1}$.

На этой стадии работы для измерения температуры мы имели в своем распоряжении малопериодный гальванометр с внутренним сопротивлением 25 Ω и чувствительностью $2{,}4\cdot10^{-6}$ V *мм/м*. Для увеличения чувствительности шкала, освещенная лампой в 150 W, была помещена на расстоянии 7 *м* от зеркала гальванометра. Отклонение гальванометра наблюдалось при помощи оптической трубы ПС-35, расположенной на расстоянии около 0,5 *м* от зеркала. Для устранения вибрации гальванометра использовалась подставка типа Мюллера [9]. Через термометр пропускался ток в 15 mA. В цепь потенциометра было включено последовательно два нормальных элемента. При этих условиях использованный гальванометр позволял отсчитывать температуру с точностью до $3\cdot10^{-4}$ град.

Подъемы температуры при измерении теплоемкости в различных опытах составляли от 0,71 до 0,79°, длительность главного периода опытов — около 8 мин. Поправка на радиацию рассчитывалась по формуле Реньо-Пфаундера-Усова и не превышала 1% от измеряемых подъемов темпера-

туры. C_p измерены нами с точностью $\pm$ 0,03%. Из найденных значений C_p растворов рассчитаны кажущиеся теплоемкости CsJ в растворах φc_p. Удельная теплоемкость воды при 25° принята равной 0,9989 [10]. Результаты приведены в таблице и представлены графически в зависимости от $\sqrt{m}$ на рис. 4 (m — моляльная концентрация растворов). Для каждой концентрации делалось три опыта и бралось среднее значение C_p.

Удельная и кажущаяся моляльная теплоемкость водных растворов CsJ, при 25°

m	$\sqrt{m}$	C_p, *кал/град. г*	φC_p, *кал/град. моль*
1,0614	1,030	0,7655	—21,05
0,8235	0,907	0,8058	—25,06
0,6306	0,794	0,8456	—23,48
0,4275	0,654	0,8883	—28,00
0,2212	0,470	0,9393	—25,27

Зависимость φc_p может быть выражена линейным уравнением (прямая на рис. 4):

$$\varphi c_p = 31{,}02 + 8{,}26\sqrt{m},$$

коэффициенты которого определены по способу наименьших квадратов. По этому уравнению парциальная моляльная теплоемкость CsJ в бесконечно разбавленном растворе ($m = 0$) $\Phi_0 = -31{,}02$ *кал/град. моль*, что практически совпадает с результатом, полученным ранее А. Ф. Капустинским, Б. М. Якушевским и С. И. Дракиным ($\Phi_0 = -31{,}6$ [8]).

В заключение выражаем благодарность И. В. Тананаеву за предоставление исходного химически чистого препарата хлористого цезия и В. А. Соколову за помощь в конструировании калориметра.

ВЫВОДЫ

1. Построен калориметр с изотермической оболочкой для определения теплот растворения и теплоемкостей растворов. Части, соприкасающиеся с растворами, изготовлены из золота и платины. Температура измеряется электрическим методом при помощи платинового термометра сопротивления. Термометрическая чувствительность 0,00005° С. Точность калориметрических определений 0,03%.

2. Измерены теплоемкости водных растворов иодистого цезия при 25° в интервале концентраций от 1,06 до 0,22 m. Для бесконечно разбавленного раствора найдено значение $\Phi_0 = -31{,}02$ *кал/град. моль* совпадающее с ранее полученным А. Ф. Капустинским, Б. М. Якушевским и С. И. Дракиным (—31,6 *кал/град·моль*).

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Москва

Поступила
21.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский и О. Я. Самойлов, Журн. физ. химии, 26, 918, 1952.
2. В. Ф. Лугинин и А. Н. Щукарев, Руководство к калориметрии, М., 1905.
3. Сборник «Методы измерения температуры», часть 1 и 2, М., ИИЛ, 1954.
4. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, Изд-во, МГУ, 1954, § 160.
5. И. И. Черняев, В. А. Соколов и В. А. Палкин, Изв. Сектора платины, вып. 28, 142, 1954.
6. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, Изд-во МГУ, 1954, § 41, 43, 47.
7. А. Ф. Капустинский, С. И. Дракин и Б. М. Якушевский Журн. физ. химии, 27, 433, 1953.
8. А. Ф. Капустинский, Б. М. Якушевский и С. И. Дракин Журн. физ. химии, 27, 793, 1953.
9. Д. Стронг, Техника физического эксперимента, ИИЛ, Л., 1948, стр. 320
10. F. D. Rossini. D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levin J. Jaffe, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Washington 1952.

К ТЕРМОХИМИИ ПИРОФОСФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРЕ

К. Б. Яцимирский и В. П. Васильев

Несмотря на большое практическое значение и теоретический интерес, пирофосфатные комплексы в количественном отношении изучены сравнительно мало. Имеется ряд работ по определению состава и констант нестойкости некоторых пирофосфатных комплексов в растворе. В термохимическом отношении пирофосфатные комплексы до сих пор вообще не изучались, хотя необходимость таких исследований очевидна. Термохимические измерения в сочетании с данными по равновесиям дают возможность рассчитать энтропийные изменения, происходящие при образовании пирофосфатных комплексов в растворе. Существующие закономерности в изменении энтропии при однотипных реакциях комплексообразования [1] позволяют внести соответствующие коррективы в имеющиеся величины по константам нестойкости комплексов. Кроме того, полученный экспериментальный материал по термохимии пирофосфатных комплексов может быть использован и для различного рода технологических расчетов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе был использован микрокалориметр конструкции К. П. Мищенко, М. З. Прониной и А. М. Сухотина [2] с некоторыми изменениями. Этот калориметр позволяет измерять малые тепловые эффекты с достаточной точностью, удобен в работе и относительно прост в изготовлении. Существенным недостатком его является большая продолжительность главного периода, обусловленная, в основном, несовершенными условиями теплообмена от стенки реакционного сосуда к дилатометрической жидкости. Для уменьшения главного периода ранее [3] был предложен полуплатиновый реакционный сосуд. Чтобы добиться дальнейшего уменьшения главного периода, необходимо было улучшить условия теплообмена от стенки реакционного сосуда к дилатометрической жидкости. Поэтому нами был введен металлический радиатор, который существенно увеличивал поверхность реакционного сосуда калориметра, соприкасающуюся с дилатометрической жидкостью. Главный период в этом случае длился 10—12 мин.

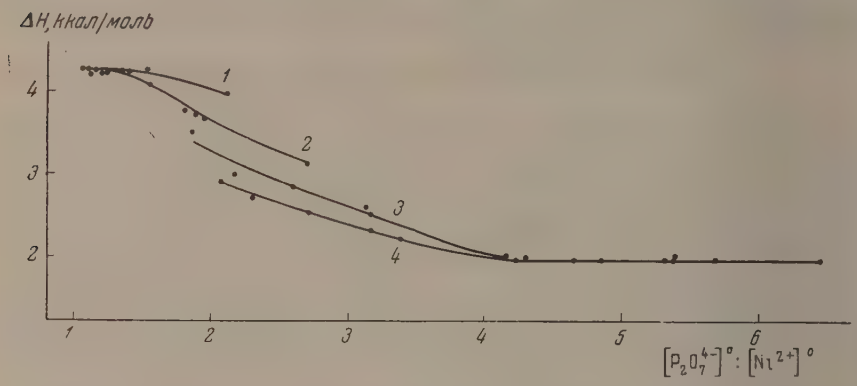
Определение цены деления шкалы калориметра (калиброваниe) производилось по хлористому калию. Значение теплоты растворения хлористого калия в воде $\Delta H_{KCl \cdot 200 H_2O} = 4194 \pm 3$ *кал/моль* было взято из работы К. П. Мищенко и Ю. Р. Каганович [4], теплота разведения KCl учитывалась по данным Е. Ланге и П. Лейтона [5]. Среднее значение цены деления шкалы калориметра равно 0,0354±0,0004 *кал*.

Небольшой объем реакционной жидкости в сосуде калориметра (20 *мл*) позволял не учитывать теплоемкости калориметрической жидкости и изменения этой величины от опыта к опыту.

Применяемая нами методика проведения калориметрического опыта лишь в деталях отличалась от описанной ранее одним из нас и В. В. Харитоновым [3]. Поправка на радиацию рассчитывалась по методу Реньо—Пфаундлера [6].

Были измерены теплоты смешения растворов азотнокислых солей никеля, меди, цинка и свинца с растворами пирофосфата натрия различ-

ной концентрации при различном молярном отношении концентраций пирофосфата к катиону. Полученный экспериментальный материал представлен в табл. 1—4. Результаты термохимических опытов по изучению комплексов никеля изображены графически на рисунке, где на осях координат отложены теплоты смешения и отношение молярных концентраций



Теплоты смешения раствора $Ni(NO_3)_2$ с раствором $Na_4P_2O_7$: *1*—0,025 *M* $Na_4P_2O_4$; *2*—0,050 *M* $Na_4P_2O_7$; *3*—0,100 *M* $Na_4P_2O_7$; *4*—0,184 *M* $Na_4P_2O_7$.

Таблица 1

Теплоты смешения раствора $Ni(NO_3)_2$ (концентрации 1,92 *моля/кг* раствора) с растворами пирофосфата натрия при 25±0,005°С

Концентрация раствора $Na_4P_2O_7$, *моль/л*	Отношение $[P_2O_7^{4-}]^\circ : [Ni^{2+}]^\circ$	Изменение температуры с учетом поправки на радиацию, делений	Поправка на радиацию, делений	Теплота смешения ΔH, *ккал/моль*	Среднее значение теплоты смешения ΔH, *ккал/моль*
0,184	2,06	—147,6	—9,0	2,90	2,00±0,03
	2,72	—95,8	—0,8	2,52	
	3,17	—76,1	—3,4	2,33	
	3,39	—66,3	0,8	2,19	
	4,16	—51,5	2,4	2,05	
	4,30	—49,0	—3,1	2,02	
	4,85	—41,6	—0,8	1,96	
	5,30	—39,1	0,0	2,00	
	5,67	—36,5	0,0	2,00	
	6,43	—32,1	—1,7	1,99	
0,100	1,85	—108,2	—0,4	3,56	1,98±0,03
	2,18	—76,8	4,7	2,96	
	3,12	—46,8	—1,5	2,64	
	4,21	—26,3	—2,4	1,97	
	4,63	—23,8	0,0	1,96	
	5,38	—20,9	0,0	2,00	
0,050	1,06	—112,3	—0,6	4,25	4,23±0,06
	1,10	—106,9	—0,7	4,17	
	1,35	—88,8	—3,4	4,26	
	1,78	—58,6	5,0	3,72	
	1,89	—54,5	2,5	3,66	
0,025	1,07	—54,4	—4,2	4,14	4,20±0,05
	1,17	—50,1	0,0	4,17	
	1,29	—46,1	—0,3	4,23	
	1,51	—39,7	—0,7	4,25	
	2,13	—26,3	1,7	3,99	

Таблица 2

Теплоты смешения раствора $Cu(NO_3)_2$ (концентрации 2,32 *моля/кг* раствора) с растворами пирофосфата натрия при 25±0,005°С

Концентрация раствора $Na_4P_2O_7$, *моль/л*	Отношение $[P_2O_7^{4-}]^0 : [Cu^{2+}]^0$	Изменение температуры с учетом поправки на радиацию, делений	Поправка на радиацию делений	Теплота смешения ΔH, *ккал/моль*	Среднее значение теплоты смешения ΔH, *ккал/моль*
0,184	4,83	22,3	—2,2	—1,04	—1,08±±0,04
	3,77	29,8	—1,9	—1,09	
	3,32	34,8	—4,6	—1,12	
0,100	4,00	14,9	0,0	—1,07	
	2,90	17,5	—1,2	—0,90	
	2,41	16,8	—1,1	—0,73	
	2,30	16,7	0,0	—0,69	
	2,00	18,1	—1,7	—0,65	

Таблица 3

Теплоты смешения раствора $Zn(NO_3)_2$ (концентрации 2,18 *моля/кг* раствора) с растворами пирофосфата натрия при 25±0,005°С

Концентрация раствора $Na_4P_2O_7$, *моль/л*	Отношение $[P_2O_7^{4-}]^0 : [Zn^{2+}]^0$	Изменение температуры с поправкой на радиацию, делений	Поправка на радиацию, делений	Теплота смешения ΔH, *ккал/моль*	Среднее значение теплоты смешения ΔH, *ккал/моль*
0,184	7,39	— 31,5	0,0	2,24	2,25±±0,04
	6,15	— 39,1	—1,4	2,32	
	5,88	— 40,6	—2,6	2,30	
	4,83	— 48,0	—0,5	2,24	
	4,55	— 54,0	0,0	2,20	
	3,90	— 58,5	—4,0	2,21	
	2,92	— 76,9	0,0	2,17	
	2,66	— 88,8	—2,3	2,28	
	2,34	—110,1	—4,4	2,50	
	1,90	—146,7	—4,3	2,70	
0,100	5,50	— 22,5	—1,6	2,24	2,21±±0,06
	4,75	— 26,2	—1,5	2,22	
	3,60	— 33,8	—0,5	2,16	
	2,56	— 55,5	4,9	2,53	
	2,22	— 67,3	—1,2	2,64	

Таблица 4

Теплоты смешения раствора $Pb(NO_3)_2$ (концентрации 0,87 *моля/кг* раствора) с растворами пирофосфата натрия при 25±0,005°С

Концентрация раствора $Na_4P_2O_7$, *моль/л*	Отношение $[P_2O_7^{4-}]^0 : [Pb^{2+}]^0$	Изменение температуры с поправкой на радиацию, делений	Поправка на радиацию, делений	Теплота смешения ΔH, *ккал/моль*	Среднее значение теплоты смешения ΔH, *ккал/моль*
0,184	5,55	—17,6	0,0	0,95	1,00±±0,07
	4,89	—20,4	0,0	0,97	
	3,89	—25,9	0,0	0,98	
	2,68	—43,6	1,9	1,10	
	2,30	—53,0	0,0	1,19	
0,100	4,76	—12,7	0,0	1,04	1,07±±0,05
	4,01	—15,6	0,0	1,09	
	2,66	—26,3	1,2	1,24	
	2,60	—28,5	—0,9	1,33	
	2,15	—37,8	0,3	1,45	

$[P_2O_7^{4-}]^0$: $[Ni^{2+}]^0$. Здесь и в дальнейшем через $[P_2O_7^{4-}]^0$ и [Ni
(или $[M^{2+}]^0$) обозначены суммарные (валовые) концентрации ионов в р
творе после смешения реагирующих веществ.

Эти кривые представляют интерес для выяснения влияния процес
ступенчатого комплексообразования на величину теплового эффекта с
шения. Для учета теплот разбавления концентрированных растворов н
ратов были проведены специальные опыты. Полученные данные по теп
там разведения изучаемых растворов азотнокислых солей приведены
табл. 5. Теплоты разведения применяемых растворов пирофосфата натр

Таблица 5

Теплоты разведения растворов азотнокислых солей меди, цинка и свинца при 25 ± 0,005 °C

Формула соли и исходная концентрация раствора *моль/кг*	Навеска раствора, *г*	Изменение температуры с учетом поправки на радиацию, делений	Поправка на радиацию, делений	Теплота разведения ΔH, *ккал/моль*	Среднее значение теплоты разведения ΔH, *ккал/моль*
$Cu(NO_3)_2$ 2,32	0,4416	11,9	—0,7	—0,42	—0,41 ± ±0,03
	0,6741	17,2	—4,8	—0,38	
$Zn(NO_3)_2$ 2,18	0,4306	10,9	—0,4	—0,42	—0,41 ± ±0,02
	0,5887	14,3	0,0	—0,40	
	0,7500	19,0	—2,0	—0,42	
$Pb(NO_3)_2$ 0,87	0,4265	—20,4	0,6	1,96	2,03 ± ±0,06
	1,0401	—52,7	—2,0	2,06	
	1,2668	—64,0	—2,0	2,06	

оказались ниже чувствительности калориметра и в расчетах не учитыв
лись. Теплота смешения растворов (в *ккал/моль*) рассчитывалась
формуле:

$$\Delta H = \frac{q\Delta h}{gc},$$

где q — цена деления шкалы калориметра (кал/дел.); Δh — изменен
температуры с учетом поправки на радиацию (в условных делени
шкалы); g — навеска раствора азотнокислой соли (граммы); c — конце
трация раствора соли (*моль/кг* раствора).

Указанные в последнем столбце таблиц отклонения представляют с
бой $2\sigma/\sqrt{n}$, где σ — среднеквадратичное отклонение, n — число изме
ний.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Многочисленные литературные данные говорят о том, что в раствор
пирофосфатных комплексов с двухзарядными центральными ионами с
ществует два рода частиц: $MP_2O_7^{2-}$ и $M(P_2O_7)_2^{6-}$. Следовательно, набл
даемый тепловой эффект смешения растворов изучаемых солей и пир
фосфата натрия (за вычетом теплоты разведения) вызывается протекани
в растворе следующих процессов:

$$M^{2+} + P_2O_7^{4-} \rightleftarrows MP_2O_7^{2-};$$

$$M^{2+} + 2P_2O_7^{4-} \rightleftarrows M(P_2O_7)_2^{6-}.$$

Если $\Delta H_{смеш}$ — теплота смешения раствора азотнокислой соли с раст
ром пирофосфата натрия, ΔH — изменение энтальпии при комплексо
разовании, т. е. в процессах (1) или (2) или обоих вместе, и $\Delta H_{разв}$ — т

лота разведения раствора азотнокислой соли, то, очевидно,

$$\Delta H_{\text{смеш}} = \Delta H + \Delta H_{\text{разв}},$$

откуда теплота собственно процесса комплексообразования

$$\Delta H = \Delta H_{\text{смеш}} - \Delta H_{\text{разв}}. \quad (3)$$

При изучении комплексов никеля оказалось, что теплота разведения концентрированного раствора $Ni(NO_3)_2$ близка к нулю. Поэтому теплота смешения растворов нитрата никеля и пирофосфата натрия непосредственно является изменением энтальпии при образовании пирофосфатных комплексов никеля в растворе из гидратированных частиц.

На графике зависимости теплоты смешения от отношения $[P_2O_7^{4-}]^0:[Ni^{2+}]^0$ при различной концентрации пирофосфата (см. рисунок) наглядно видно существование двух пирофосфатных комплексов никеля. В разбавленных растворах пирофосфата натрия (0,025 и 0,050 *М*) при соответствующем отношении $[P_2O_7^{4-}]^0:[Ni^{2+}]^0$ можно найти область существования преимущественно комплексного иона $NiP_2O_7^{2-}$. В самом деле, при исходной концентрации пирофосфата 0,025 *М* теплота смешения остается примерно постоянной в области отношений молярных концентраций $[P_2O_7^{4-}]^0 : [Ni^{2+}]^0$, близких или несколько больших единицы. В 0,050 *М* растворе пирофосфата натрия теплота смешения в области указанных отношений также остается примерно постоянной.

Постоянство теплот смешения в этой области отношений $[P_2O_7^{4-}]^0$: $[Ni^{2+}]^0$ и совпадение их по величине при разной концентрации раствора пирофосфата натрия приводят к заключению, что здесь доминирует комплексный ион $NiP_2O_7^{2-}$. Измеренная в этой области теплота смешения $\Delta H^{(1)} = 4{,}21 \pm 0{,}04$ *ккал/моль* есть изменение энтальпии в процессе (1) для пирофосфатного комплекса никеля, т. е. изменение энтальпии при образовании комплексного иона $NiP_2O_7^{2-}$ в водном растворе из гидратированных частиц. К этой же величине стремится и теплота смешения в 0,100 и 0,184 *М* растворах пирофосфата натрия с уменьшением отношения $[P_2O_7^{4-}]^0$: $[Ni^{2+}]^0$; однако при данных концентрациях пирофосфата натрия не удается достичь отношений $[P_2O_7^{4-}]^0$: $[Ni^{2+}]^0$, близких к единице, из-за выпадения осадков. При увеличении концентрации пирофосфата и увеличении отношения $[P_2O_7^{4-}]^0 : [Ni^{2+}]^0$ можно ожидать образования более высококоординированного комплекса. Действительно, в этом случае теплота смешения начинает изменяться (уменьшается по абсолютной величине), при отношении около 4,2 вновь становится примерно постоянной и почти не изменяется при дальнейшем увеличении отношения $[P_2O_7^{4-}]^0 : [Ni^{2+}]^0$. Эту постоянную величину теплоты смешения $\Delta H'^{(2)} = 2{,}00 \pm 0{,}02$ *ккал/моль* мы рассматриваем как изменение энтальпии в процессе (2), т. е. изменение энтальпии при образовании в растворе комплексного иона $Ni(P_2O_7)_2^{6-}$.

Представляет интерес рассчитать изменение энтальпии при ступенчатом присоединении адденда, т. е. при присоединении второго иона пирофосфата к комплексной частице $NiP_2O_7^{2-}$ ($\Delta H^{(1)-(2)}$)

$$NiP_2O_7^{2-} + P_2O_7^{4-} \rightleftarrows Ni(P_2O_7)_2^{6-},$$

$$\Delta H^{(1)-(2)} = \Delta H^{(2)} - \Delta H^{(1)} = 2{,}00 - 4{,}21 = -2{,}21 \pm 0{,}06 \text{ ккал/моль}.$$

Присоединение второго иона пирофосфата к комплексной частице $MiP_2O_7^{2-}$ связано с экзотермическим тепловым эффектом.

Область теплот смешения при отношениях концентраций ионов пирофосфата к никелю от 2 до 3 можно использовать для расчета промежуточной константы нестойкости комплексного иона $Ni(P_2O_7)_2^{6-}$, так как в этой области образуются оба комплексных иона $NiP_2O_7^{2-}$ и $Ni(P_2O_7)_2^{6-}$ в соизмеримых количествах.

Степень диссоциации α комплексного иона $Ni(P_2O_7)_2^{6-}$ вычисляется из соотношения:

$$\alpha = \frac{\Delta H - \Delta H^{(2)}}{\Delta H^{(1)} - \Delta H^{(2)}}, \tag{4}$$

где ΔH — тепловой эффект в опыте, для которого рассчитывается степень диссоциации, $\Delta H^{(1)}$ и $\Delta H^{(2)}$ — изменение энтальпии в процессах (1) и (2).

Промежуточная константа нестойкости комплексного иона $Ni(P_2O_7)_2^{6-}$ вычисляется по уравнению:

$$k = \frac{\left[NiP_2O_7^{2-}\right]\left[P_2O_7^{4-}\right]}{\left[Ni\,(P_2O_7)_2^{6-}\right]} = \frac{\alpha\left[c^0_{P_2O_7^{4-}} - (2-\alpha)\,c^0_{Ni^{2+}}\right]}{1-\alpha} \tag{5}$$

где $c^0_{Ni^{2+}}$ и $c^0_{P_2O_7^{4-}}$ — аналитические (суммарные) концентрации ионов никеля и пирофосфата в растворе.

Для расчета были взяты усредненные величины тепловых эффектов, полученные из кривой рисунка. Результаты расчетов сведены в табл. 6. Вычисленная из термохимических данных промежуточная константа нестойкости $(2{,}5 \pm 0{,}5)\cdot 10^{-2}$ удовлетворительно сходится с величиной, полученной из определений растворимости $(3{,}3 \pm 0{,}4)\cdot 10^{-2}$ [7].

Таблица 6

Промежуточная константа нестойкости комплексного иона $Ni\,(P_2O_7)_2^{6-}$ (0,025—0,184 *M* $Na_4P_2O_7$) при 25±0,005°C

Отношение $[P_2O_7^{4-}]^0 : [Ni^{2+}]^0$	Аналитические концентрации ионов в растворе: Пирофосфата $C^0_{P_2O_7^{4-}}$	Аналитические концентрации ионов в растворе: Никеля $c^0_{Ni^{2+}}$	Теплота смешения ΔH, *ккал/моль*	Степень диссоциации комплекса α	Промежуточная константа нестойкости по ур-нию (5)·10²
2,60	0,184	0,071	2,50	0,23	2,0
2,40		0,077	2,63	0,28	2,0
2,20		0,084	2,77	0,35	2,5
3,00	0,100	0,033	2,59	0,27	2,0
2,80		0,036	2,70	0,32	2,0
2,60		0,039	2,83	0,37	2,0
2,40		0,042	2,96	0,43	3,0
2,20		0,046	3,12	0,51	3,0

Закономерности, обнаруженные при изучении теплот смешения нитрата никеля и пирофосфата натрия в основном сохраняются и в остальных случаях. Так, теплота смешения солей меди, цинка и свинца с 0,184 *M* раствором пирофосфата натрия, начиная с некоторой величины отношения $[P_2O_7^{4-}]^0 : [M^{2+}]^0$, остается постоянной и не меняется при увеличении этого отношения. Такое постоянство теплот смешения растворов нитрата меди и 0,184 *M* пирофосфата натрия сохраняется на всем изученном интервале отношений $[P_2O_7^{4-}]^0 : [Cu^{2+}]^0$ от 2,7 до 4,8. Это указывает на относительно большую прочность комплекса $Cu(P_2O_7)_2^{6-}$ по сравнению с

$(P_2O_7)_2^{6-}$ в смысле ступенчатой диссоциации. Теплота смешения раствора трата меди и 0,100 *M* раствора пирофосфата натрия, начиная с отно-ения, близкого к 3,2, и больше, сохраняется примерно постоянной и вной по величине теплоте смешения с 0,184 *M* раствором пирофосфата трия. Это указывает на то, что в обоих случаях имеет место один и тот химический процесс образования координационно насыщенной ча-ицы $Cu(P_2O_7)_2^{6-}$ по уравнению (2). Для вычисления изменения энтальпии этом процессе необходимо в величи-теплоты смешения ввести поправку разведение концентрированного створа нитрата меди.

Таблица 7

Энтальпийные изменения при образовании пирофосфатных комплексов в растворе (0,025 — 0,184 *M* $Na_4P_2O_7$) при 25 ± 0,005°с

Уравнение реакций	Изменение энтальпии с учетом теплоты разведения ΔH, *ккал/моль*
$Ni^{2+} + P_2O_7^{4-} \rightleftarrows Ni\,P_2O_7^{2-}$	4,21±0,04
$Ni^{2+} + 2P_2O_7^{4-} \rightleftarrows Ni\,(P_2O_7)_2^{6-}$	2,00±0,02
$Ni\,P_2O_7^{2-} + P_2O_7^{4-} \rightleftarrows Ni\,(P_2O_7)_2^{6-}$	—2,21±0,06
$Cu^{2+} + 2P_2O_7^{4-} \rightleftarrows Cu\,(P_2O_7)_2^{6-}$	—0,67±0,07
$Zn^{2+} + 2P_2O_7^{4-} \rightleftarrows Zn\,(P_2O_7)_2^{6-}$	2,64±0,05
$Pb^{2+} + 2P_2O_7^{4-} \rightleftarrows Pb\,(P_2O_7)_2^{6-}$	—1,01±0,11

Концентрация комплекса $CuP_2O_7^{2-}$ этом интервале отношений остается столько малой, что не оказывает ияния на величину теплового эф-кта. Теплота смешения раствора $(NO_3)_2$ с 0,100 *M* раствором пиро-сфата натрия при уменьшении от-шения от 3,2 начинает уменьшаться абсолютной величине, что объяс-ется увеличением молярной доли мплекса $CuP_2O_7^{2-}$ в растворе. Нам удалось, однако, в этом случае лучить на термохимической кривой ласть постоянных значений ΔH, ответствующих изменению энталь-и при образовании комплекса $P_2O_7^{2-}$, так как при дальнейшем еньшении отношения $[P_2O_7^{4-}]^0:[Cu^{2+}]^0$ происходит выпадение осадка в де термохимического опыта. Уменьшение абсолютной величины ΔH при еньшении отношения $[P_2O_7^{4-}]^0:[Cu^{2+}]^0$, т. е. вследствие образования растворе в заметном количестве комплексных частиц $CuP_2O_7^{2-}$ указы-ет на то, что тепловой эффект при образовании меднопирофосфатного мплекса по уравнению (1) менее экзотермичен, чем в процессе по авнению (2).

Совершенно аналогично мы интерпретируем данные, полученные при учении теплот смешения растворов нитрата цинка и нитрата свинца с створом пирофосфата натрия. Изменение величины теплового эффекта зависимости от отношения $[P_2O_7^{4-}]^0:[M^{2+}]^0$ здесь заметно уже при боте с 0,184 *M* раствором пирофосфата натрия; при работе с 0,100 *M* створом пирофосфата натрия это изменение выражено более резко абл. 3 и 4).

В табл. 7 приводится сводка энтальпийных изменений при образо-нии изучаемых пирофосфатных комплексов в растворе с учетом теплот зведения по уравнению (3).

Из полученных данных и справочной литературы [8] мы по зако-Гесса рассчитали теплоты образования изучаемых комплексных нов из элементов в водном растворе. Эти величины приводятся в абл. 8.

Результаты термохимических измерений в сочетании с данными по вновесиям в растворах пирофосфатных комплексов дают возможность числить изменение энтропии при образовании пирофосфатных комп-ксов в растворе. Полученные величины не экстраполировались на левую ионную силу. Вычисленные нами изменения основных терм-намических функций относятся к растворам с конечной ионной лой.

Таблица

Теплоты образования пирофосфатных комплексных ионов из элементов в вод растворе (0,025—0,184 *М* $Na_4P_2O_7$) при 25±0,005°С

Формула комплексного иона	$Ni\,P_2O_7^{2-}$	$Ni\,(P_2O_7)_2^{6-}$	$Cu\,(P_2O_7)_2^{6-}$	$Zn\,(P_2O_7)_2^{6-}$	$Pb\,(P_2O_7)$
Теплота образования в водном растворе из элементов, *ккал/моль*	—555,0	—1101,1	—1071,7	—1121,1	—1086,

Вычисление термодинамических характеристик ионных реакций д растворов с конечным значением ионной силы (например, вычислен так называемой концентрационной константы нестойкости комплексн частиц) в настоящее время широко распространено в отечественной и рубежной литературе. Мы полагаем, что расчет изменений основных тер динамических функций для таких растворов представляет также опре ленный интерес.

Термохимические измерения относятся к 0,025—0,184 *М* раствор пирофосфата натрия. Используемые нами значения констант нестойко пирофосфатных комплексов никеля и меди [7] получены методом раст римости в 0,026—0,12 *М* растворе пирофосфата натрия. К этим же к центрациям следует относить и вычисленные здесь энтропийные изме ния.

Интересно отметить в этой связи работу Вандерзи и Даусон которые вычисляли изменение термодинамических функций при обра вании хлоридных комплексов кадмия в зависимости от ионной силы р твора. Оказалось, что изменения энтропии, вычисленные при нуле и при какой-то измеримой ионной силе, существенно отличаются одно другого, а в растворах с ионной силой от 0,5 до 3,0 изменение энтро почти не зависит от ионной силы раствора. Так, при образовании Cd изменение энтропии при нулевой ионной силе раствора составляет 11, ±0,3 э. ед., а при ионной силе 0,5, $\Delta S = 7{,}2$ э. ед., при ионной силе р твора 1,0, $\Delta S = 6{,}9$ энтр. ед.

Константа нестойкости комплексной частицы ($K_н$) связана с изме нием энтальпии (ΔH) и изменением энтропии (ΔS) при образова комплексной частицы в растворе общеизвестным соотношением

$$RT\ln K_н = \Delta H - T\Delta S.$$

Для пирофосфатных комплексов никеля константы нестойкости опре лялись нами [7] экспериментально методом растворимости. Было найд $K_{NiP_2O_7^{2-}} = (1,5 \pm 0,5)\cdot 10^{-6}$ и $K_{Ni(P_2O_7)_2^{6-}} = (6,5 \pm 2,0)\cdot 10^{-8}$. Наличие дан по ступенчатым константам нестойкости и последовательным тепло присоединения позволяет сделать расчет энтропийных изменений ступенчатом присоединении к иону никеля каждого из аддендов в отде ности.

Константа нестойкости комплекса цинка $Zn\,(P_2O_7)_2^{6-}$ определялась р ными авторами: Сартори [10] полярографическим методом нашел 3,54·1 а Хальдар [11] из криоскопических измерений дает значение 3,17·1 Как видно, результаты, полученные обоими авторами, хорошо совпад между собой. Величина, приводимая А. И. Стабровским [12] для э константы $5{,}74\cdot 10^{-8}$, несколько отличается от данных Сартори и Ха дара. Величины констант нестойкости $Zn\,(P_2O_7)_2^{6-}$ $3{,}54\cdot 10^{-7}$ и 3,17·

зывают известное доверие, так как они получены разными авторами разное время и различными независимыми методами. Этим значением и воспользовались для расчета изменения энтропии при образовании $(P_2O_7)_2^{6-}$.

Для константы нестойкости иона $Cu(P_2O_7)_2^{6-}$ в литературе приведено сколько значений. Мы не сочли возможным использовать для расчета менения энтропии данные Уоттерса и Аарона]13] и Е. А. Укше и И. Левина [14], так как в этих работах были обнаружены весьма щественные неточности, связанные с расчетом константы нестойкости. йденная нами [7] из измерений растворимости константа нестойкости на $Cu(P_2O_7)_2^{6-}$ $(1\pm0{,}2)\cdot10^{-9}$ близка по величине к значению, сообщенному А. М. Стабровским [12] $3{,}1\cdot10^{-10}$. Поэтому для расчета энтропийх изменений при образовании $Cu(P_2O_7)_2^{6-}$ в растворе мы использовали йденную нами величину константы нестойкости.

Константа нестойкости комплексного иона $Pb(P_2O_7)_2^{6-}$, определенная льдаром [15] методом электропроводности, оказалось равной $4{,}744\cdot10^{-6}$. то же время для комплекса $PbP_2O_7^{2-}$ Роджерс и Рейнольдс [16] дают чение $5{,}8\cdot10^{-12}$, полученное ими из полярографических данных. На наш гляд, эти данные несовместимы, так как полученная из этих данных омежуточная константа нестойкости комплексного иона $Pb(P_2O_7)_2^{6-}$ вна 10^6, т. е. даже при равновесной концентрации пирофосфата *моль/л* концентрация комплекса $PbP_2O_7^{2-}$ в растворе будет в миллион з больше, чем концентрация иона $Pb(P_2O_7)_2^{6-}$, т. е. комплексом $Pb(P_2O_7)_2^{6-}$ жно было мы пренебречь. Наши термохимические опыты (см. табл. 4) ворят, что уже в 0,100 *M* растворе пирофосфата натрия происходит щественное накопление комплекса $Pb(P_2O_7)_2^{6-}$ вплоть до доминирующей личины. Мы рассчитали константу нестойкости иона $Pb(P_2O_7)_2^{6-}$, польясь полученными термохимическими данными и закономерностями в изнении энтропии.

Один из нас показал [1], что в однотипных реакциях комплексообрабания изменение энтропии подчиняется простой зависимости:

$$\Delta S = 0{,}1 L_{\text{м}} + \text{const}, \tag{7}$$

де ΔS — изменение энтропии, $L_{\text{м}}$ — теплота гидратации центрального она.

Константа уравнения (7) включает в себя ряд величин, точное определение которых не всегда возможно. Обычно эта константа рассчитывается з опытных данных по экспериментально определенному изменению нтропии и табличному значению теплоты гидратации центрального она.

Воспользовавшись величиной энтропийных изменений при образовании комплексов $Ni(P_2O_7)_2^{6-}$, $Zn(P_2O_7)_2^{6-}$ и $Cu(P_2O_7)_2^{6-}$ и теплотами гидрации центральных ионов [17], мы рассчитали константу уравнения (7) ля этих трех случаев и нашли в среднем из трех const $= -10{,}7\pm0{,}9$. остоянство этой константы мы рассматриваем как доказательство того, го использованные нами при расчете энтропийных изменений константы естойкости комплексных частиц достаточно точны.

По уравнению (7) рассчитываем изменение энтропии при образовании $b(P_2O_7)_2^{6-}$ ($\Delta S_{Pb(P_2O_7)_2^{6-}} = 25{,}2\pm0{,}9$ э.ед.) и по выражению (6) константу нестойкости $Pb(P_2O_7)_2^{6-}$ ($pK = 6{,}24\pm0{,}28$). Найденная из рмохимических данных и энтропии величина константы нестойкости она $Pb(P_2O_7)_2^{6-}$ близко подходит к величине, сообщенной Хальдаром. начение константы нестойкости иона $PbP_2O_7^{2-}$, приводимое Роджерсом Рейнольдсом, повидимому, сильно занижено.

Таблица

Изменение основных термодинамических функций при образовании пирофосфатн комплексов в водном растворе (0,025—0,184 *M* $Na_4P_2O_7$) при 25±0,005°C

Уравнение реакции	*pK* нест	Изменение термодинамического потенциала, ΔZ, *кал/моль*	Изменение энтальпии ΔH, *кал/моль*	Изменени энтропии ΔS, э. ед
$Ni^{2+} + P_2O_7^{4-} \rightleftharpoons Ni\,P_2O_7^{2-}$	5,82±0,15	— 7950±200	4210±40	40,8±0
$Ni\,P_2O_7^{2-} + P_2O_7^{4-} \rightleftharpoons Ni(P_2O_7)_2^{6-}$	1,37±0,30	— 1850±410	—2210±60	—1,2±1
$Ni^{2+} + 2P_2O_7^{4-} \rightleftharpoons Ni\,(P_2O_7)_2^{6-}$	7,19±0,15	— 9800±200	2000±20	39,6±0
$Cu^{2+} + 2P_2O_7^{4-} \rightleftharpoons Cu\,(P_2O_7)_2^{6-}$	9,00±0,10	—12300±130	—670±70	39,1±0
$Zn^{2+} + 2P_2O_7^{4-} \rightleftharpoons Zn\,(P_2O_7)_2^{6-}$	6,50±0,04	— 8860±50	2640±50	38,6±0
$Pb^{2+} + 2P_2O_7^{4-} \rightleftharpoons Pb\,(P_2O_7)_2^{6-}$	6,24±0,28	— 8570±340	—1010±110	25,2±0

В табл. 9 приводится сводка изменения основных термодинамически функций при образовании пирофосфатных комплексов в растворе.

Как показывают данные, приведенные в этой таблице, изменение э тропии при образовании пирофосфатных комплексов составляет большу положительную величину.

На изменение энтропии при комплексообразовании в водном раство влияют, в основном, два фактора во взаимно противоположных напра лениях. Энтропия при комплексообразовании уменьшается, так как пр этом уменьшается число частиц. Наряду с этим в растворе происход перераспределение молекул воды в гидратных сферах реагирующих ио и частичное «высвобождение» этих молекул. Суммарное изменение энтр пии при комплексообразовании будет зависеть от того, какой из указа ных факторов будет преобладать. Большое положительное изменение э тропии при образовании пирофосфатных комплексов мы связываем с те что теплота гидратации четырехзарядного пирофосфат-иона, повидимом достаточно велика, и в данном случае при реакции решающее влияние н изменение энтропии оказывает дегидратация реагирующих частиц. Измен ние энтропии при образовании пирофосфатного комплекса свинца приме но на 15 энтр. ед. меньше, чем в случае образования однотипных компл ксов меди, никеля и цинка. Это выходит далеко за пределы максимальн возможной ошибки опыта и может быть объяснено различием в энергет ческих характеристиках ионов Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} и Pb^{2+}. Ионы, образова ные элементами середины четвертого периода системы Д. И. Менделеев имеют одинаковые размеры (радиусы их равны $\sim 0{,}80 \pm 0{,}02$ Å). Радиу иона свинца превосходит радиус ионов Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} ($r_{Pb_{3+}} = 1{,}32$ Å что вызывает уменьшение теплоты гидратации и увеличение энтропии ио Pb^{2+} в растворе и проявляется в меньшей величине изменения энтроп при образовании пирофосфатного комплекса свинца.

Большой интерес представляет вычисление изменения термодинам ческих функций и, в частности, энтропии при ступенчатом комплексоо разовании. Расчет, проделанный для пирофосфатных комплексов никеля показал, что первый адденд присоединяется к центральному иону с бол шим положительным изменением энтропии, а при последовательном пр соединении второго иона пирофосфата к частице $NiP_2O_7^{2-}$ энтропийны изменения близки к нулю. Физический смысл «нулевых» энтропийны изменений в таком процессе можно представить, основываясь на выска занных выше соображениях. Мы полагаем, что увеличение энтропии, вы ванное «дегидратацией» исходных частиц, компенсируется уменьшение энтропии в процессах собственно комплексообразования и гидратаци полученного высокозаряженного комплекса, и общее изменение энтр пии в реакции становится близким к нулю.

ВЫВОДЫ

1. Определены теплоты реакций типа:

$$M^{2+}_{aq} + 2P_2O^{4-}_{7\,aq} \rightleftharpoons M(P_2O_7)^{6-}_{2\,aq},$$

где через M^{2+} обозначены ионы Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, и вычислено изменение энтропии в этих процессах. Для комплекса $Ni(P_2O_7)^{6-}_2$ вычислено изменение энтальпии и энтропии при присоединении каждого из аддендов в отдельности.

2. Рассчитаны теплоты образования из элементов в водном растворе комплексных ионов $NiP_2O^{2-}_7$, $Ni(P_2O_7)^{6-}_2$, $Cu(P_2O_7)^{6-}_2$, $Zn(P_2O_7)^{6-}_2$ и $Pb(P_2O_7)^{6-}_2$.

3. Из термохимических данных и энтропии рассчитана константа нестойкости пирофосфатного комплекса свинца $Pb(P_2O_7)^{6-}_2$.

Ивановский химико-технологический институт

Поступила 23.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Б. Яцимирский, Доклад на VI всесоюзном совещании по химии комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1953.
2. К. П. Мищенко, М. З. Пронина и А. М. Сухотин, Журн. прикл. химии, 27, 1003, 1954.
3. К. Б. Яцимирский и В. В. Харитонов, Журн. физ. химии, 27, 799, 1953.
4. К. П. Мищенко и Ю. Р. Каганович, Журн. прикл. химии, 22, 1078, 1949.
5. E. Lange u. P. Leighton, Zs. Elektrochem., 34, 566, 1928.
6. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, Изд-во МГУ, 1954.
7. В. П. Васильев, Изучение пирофосфатных комплексов в растворе. Канд. диссертация, Иваново, Химико-технологический институт, 1954.
8. F. D. Rossini, Selected values of chemical thermodynamic properties. Washington, 1952.
9. C. Vanderzee, H. Dawson, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 5659, 1953.
10. G. Sartory, Gazz. chim. ital., 64, 3, 1934.
11. B. C. Haldar, Current Sci., 19, 283, 1950, Цитир по С. А. 45, 9415, 1951.
12. А. И. Стабровский, Журн. физ. химии, 26, 949, 1952.
13. J. Watters a. A. Aaron, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 611, 1953.
14. Е. А. Укше и А. И. Левин, Журн. общ. химии, 24, 775, 1954.
15. B. C. Haldar, Current. Sci., 19, 244, 1950. Цитир. по Z. B., 1, 2856, 1951.
16. L. Rogers a. C. Reynolds, Journ. Amer. Chem. Soc., 2081, 1949.
17. К. Б. Яцимирский, Термохимия комплексных соединений, Изд-во АН СССР, 1951.

ГОРЕНИЕ СМЕСЕЙ ОКИСИ АЗОТА С ВОДОРОДОМ.

I. КИНЕТИКА РЕАКЦИИ В ПЛАМЕНИ

А. И. Розловский

КИНЕТИКА ПРЕДПЛАМЕННОЙ РЕАКЦИИ

Взаимодействие окиси азота с водородом является редким в химической кинетике примером реакции, протекающей по тримолекулярному механизму между стабильными компонентами (без участия свободных атомов и радикалов), и потому представляет принципиальный интерес. С другой стороны, ее реализации можно ожидать в ряде практически важных процессов горения.

Кинетика предпламенной реакции была исследована в работах Гиншельвуда и сотрудников [1, 2]. Ими было установлено, что при взаимодействии NO с H_2 не имеет места образование длинных реакционных цепей, реакция вполне гомогенна и, повидимому, протекает по механизму тройных соударений.

Установленные ими кинетические закономерности реакции авторы объясняют при помощи следующего механизма. При столкновениях NO — NO и NO — H_2 образуются кратковременно существующие «комплексы двойных соударений». Реакция происходит в том случае, если за время жизни такого комплекса он встретится с активной молекулой NO или соответственно H_2, в противном случае комплекс успевает распасться. Помимо этого, осуществляется и предельный случай почти одновременных тройных соударений $2NO + H_2$.

Изложенные соображения позволили авторам получить выражение для скорости реакции, которое при соответствующем подборе численных коэффициентов хорошо описывает результаты их опытов. Измеряя скорость реакции Φ в *мм* рт. ст./100 сек. и считая единицей измерения парциальных давлений [NO] и $[H_2]$ 100 *мм* рт. ст., Гиншельвуд и Митчелл находят для 1074°K

$$\Phi = 1{,}0\,[NO]^2\,[H_2] + \frac{30\,[NO]^2\,[H_2]}{1 + 8{,}0\,[NO]} + \frac{11\,[NO]^2\,[H_2]}{1 + 3{,}4\,[H_2]}. \qquad (1)$$

При этом порядок реакции несколько меньше третьего и зависит от давления.

Обозначим через α долю NO в смеси, P — общее давление. Из уравнения (1) следует

$$\Phi = \alpha^2\,(1-\alpha)\,P^3\left[1{,}0 + \frac{30}{1 + 8{,}0\alpha P} - \frac{11}{1 + 3{,}4\,(1-\alpha)\,P}\right] = \alpha^2\,(1-\alpha)\,P^3\varphi; \qquad (2)$$

отсюда находим для общего порядка реакции s

$$s = \frac{d\ln\Phi}{d\ln P} = 3 + \frac{P}{\varphi}\frac{d\varphi}{dP}. \qquad (3)$$

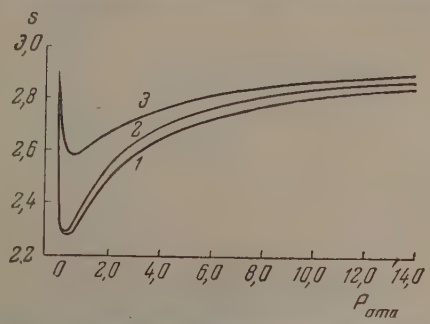
рис. 1 иллюстрирует зависимость $s\,(P)$ для $\alpha = 0{,}3$; 0,5 и 0,7 при 1074°K. В условиях опытов Гиншельвуда и сотрудников вычисленный из (3) порядок реакции имеет значение 2,3—2,6. Он приближается к третьему только при давлениях порядка 15—30 *ата*.

Температурный коэффициент скорости реакции по данным Гиншельвуда и Грина не остается постоянным для изученного интервала температур от 904 до 1099°K. Однако во втором сообщении измерения температуры в указанной работе ставятся под сомнение. Приводимые результаты опытов не дают никаких указаний на непостоянство температурного коэффициента, который для интервала 973—1098°K соответствует энергии активации $A = 47$ *ккал/моль*.

Полагая, что механизм реакции ограничен простейшими тройными соударениями $2NO + H_2$, можно также вычислить величину энергии активации, исходя из абсолютных значений скорости реакции. При этом целесообразно использовать результаты опытов при максимальных (среди исследованных) давлениях, при которых можно ожидать наименьших отклонений от принимаемого механизма.

У смеси с [NO] = 300 *мм* рт. ст., [H_2] = 414 *мм* рт. ст. при 1074°K, Ф = 102 *мм* рт. ст./100 сек. Принимаем для среднего эффективного поперечника молекул σ=3,2 Å, эффективный радиус взаимодействия комплекса из двух молекул с третьей также считаем равным σ. Приводимые Гиншельвудом и Митчеллом значения Ф, повидимому, относятся к скорости расходования смеси NO + H_2. Полагая, что каждое эффективное тройное соударение приводит к превращению двух пар молекул NO + H_2, найдем A = 47,8 *ккал/моль*, в прекрасном согласии со значением, вычисленным из температурного коэффициента.

Слабым местом концепции Гиншельвуда и Митчелла является неопределенность понятия «почти одновременные тройные соударения». Однако это — одновременно и слабое место всей теории тримолекулярных реакций. Как известно [3], эта теория исходит из представления, по которому реакция возможна при том условии, если за время нахождения центров двух соударяющихся реагирующих молекул в пределах среднего эффективного поперечника третья реагирующая молекула подойдет к центру соударяющегося комплекса на то же расстояние. При этом остаются непонятными принципиальное отличие «почти одновременных тройных соударений» от реакции «комплекса двойных соударений» и причины, по которым реакция с участием первого типа соударений приводит к появлению особого члена в уравнении для скорости реакции.



Рис, 1. Вычисление эффективного порядка реакции на основании данных Гиншельвуда и Митчелла: *1*— α =0,3; *2*— α =0,5; *3*— α =0,7 .

Напомним общеизвестное определение обычных двойных соударений, имеющее, конечно, эффективный характер, которое дает правильную характеристику взаимодействия молекул. Молекулы представляют жесткие упругие шары с диаметром σ (средний поперечник); сближение их центров на расстояние, меньшее σ, невозможно, а при большем расстоянии между центрами всякое взаимодействие отсутствует. Очевидно, что вышеуказанное определение тройных соударений не согласуется с определением двойных, основано на предположении о взаимном проникновении молекул вплоть до совмещения их центров и не учитывает происходящего при этом изменения скорости движения. Следовательно, для исчерпывающего решения вопроса необходимо прежде всего добиться согласования используемых моделей двойных и тройных соударений.

Учитывая простой механизм реакции, исключающий образование длинных реакционных цепей, и его вероятную стабильность в широком интервале изменения температуры, можем считать смеси окиси азота с водородом удачным объектом для исследования закономерностей теории горения [4—6]. Мы поставили своей задачей получить сведения о кинетике этой реакции в пламени путем измерения скоростей пламени в соответствующих смесях. Такое исследование может оказаться полезным в общем аспекте проводящейся в настоящее время широкой проверки теории нормального горения и выяснения соотношений кинетики реакции в пламени и в предпламенной области.

ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТЕЙ ПЛАМЕНИ В СМЕСЯХ ОКИСИ АЗОТА

Распространение пламени изучалось в толстостенной бомбе, представляющей цилиндрический стальной стакан, закрывающийся такой же крышкой, с внутренним диаметром и высотой в 15 *см*. Щель в крышке, закрытая окном из толстого плексигласа, позволяла фотографировать распространение пламени в бомбе на вращающуюся пленку по обычной методике. Зажигание синхронизировалось с закрыванием объектива фоторегистра.

Смесь воспламенялась в центре бомбы при пережигании тонкой проволоки, напаянной на концах электродов свечи, ввернутой в корпус бомбы. Зажигание производилось током от осветительной сети на 220 V, так как при слабых начальных импульсах смеси окиси азота не воспламеняются. Флегматичность этих смесей является их характерной особенностью.

Исследуемые смеси приготовлялись поочередным впуском компонентов в предварительно эвакуированную бомбу, с последующей выдержкой, достаточной, как показывает расчет, для полного смешения. Дозировка компонентов производилась по их парциальным давлениям, измерявшимся образцовым бурдоновским манометром, а при

давлениях до атмосферного—ртутным манометром. Водород (электролитический) поступал из баллона. Окись азота, получавшаяся действием серной кислоты на нитрит натрия [7], собиралась в газометре над водой, что гарантировало разрушение возможной примеси двуокиси, а затем конденсировалась в стальной пробирке жидким воздухом.

Как известно, определение нормальной скорости пламени u_n по фоторегистрациям сжигания в жесткой бомбе возможно на том основании, что давление слабо растет на начальных участках пути пламени, и процесс можно считать изобарическим. Для пересчета от наблюдаемой скорости пламени u_b к u_n необходимо определить изменение плотности смеси

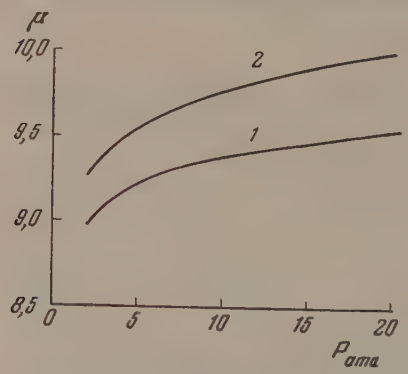


Рис. 2. Зависимость параметра μ от давления. *1*— $\alpha = 0{,}338$; *2*— $\alpha = 0{,}550$

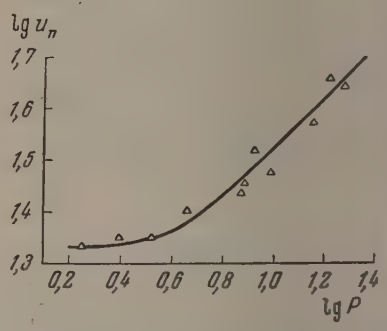


Рис. 3. Зависимость нормальной скорости пламени от давления для $\alpha = 0{,}550$

ρ при сгорании. Эта величина, равно как и температура горения T_b (индекс b относится к продуктам сгорания, 0 — к исходной смеси), определялась путем термодинамического расчета равновесного состояния продуктов сгорания по методу Я. Б. Зельдовича и А. И. Полярного [8].

Зависимость скорости пламени от давления изучена нами для смеси с $\alpha = 0{,}550$ в интервале от 1,8 до 19 *ата* и для смеси с $\alpha = 0{,}338$ в интервале от 8 до 18 *ата*. При меньших давлениях эти смеси либо вовсе не горят, либо их фоторегистрации не поддаются расшифровке.

Рис. 2 иллюстрирует зависимость параметра $\mu = \rho_0/\rho_b$ от давления для обеих указанных смесей. Зависимость u_n от P для смеси с $\alpha = 0{,}550$ представлена на рис. 3 в логарифмических координатах и для $\alpha = 0{,}338$ в табл. 1.

Таблица 1

P, ата	8,0	8,0	8,0	9,5	10,0	10,0
u_n, *см/сек*	10,3	12,4	14,6	10,7	8,3	12,6
P, ата	11,5	12,9	12,9	15,0	18,0	
u_n, *см/сек*	11,6	7,9	14,3	11,5	11,7	

Из рис. 3 следует, что у смеси с $\alpha = 0{,}550$ нормальная скорость пламени при $P > 4$ *ата* пропорциональна $P^{0.482}$. Для смеси с $\alpha = 0{,}338$ несмотря на разброс экспериментальных данных, величину u_n можно повидимому, считать постоянной.

При исследовании процесса горения мы были ограничены тем обстоятельством, что скорости пламени весьма невелики и быстро, по сравнению с другими горючими смесями, уменьшаются по мере удаления от стехиометрического состава. При этом горение прекращается, либо фоторегистрации становятся неразборчивыми. Нижний предел распространения лежит примерно при 25%—28% NO, смесь с 75% NO горит, но не дает четкой фотографии пламени.

Нами была изучена зависимость скорости пламени от состава в интервале изменения α от 0,300 до 0,650 при постоянном общем давлении $P = 10{,}0$ *ата*. Для этих смесей были вычислены температуры горения и параметр μ, значения которых представлены на рис. 4. Зависимость вычисляемых по этим данным нормальных скоростей пламени от состава представлена на рис. 5. Отметим характерное для этой реакции сочетание чрезвычайно высоких температур горения (до 3400° К) с весьма малой скоростью пламени, согласующееся с представлениями об отсутствии длинных реакционных цепей.

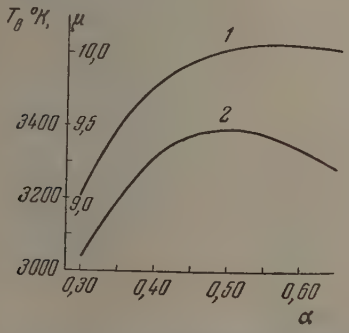


Рис. 4. Состояние продуктов сгорания смесей $NO + H_2$ при $P = 10$ *ата*; *1*— μ; *2*—T_b

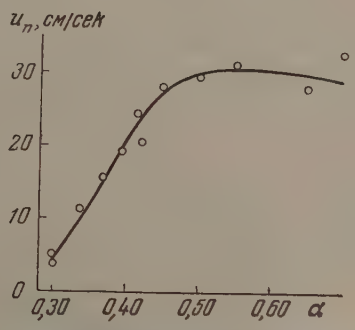


Рис. 5. Влияние состава смеси на нормальную скорость пламени при $P = 10$ *ата*

В дальнейшем возникла необходимость проверить, как сказывается на скорости пламени замена части водорода в смесях окиси азота добавками, содержащими углерод. Как известно [5, 6], максимальная скорость химической реакции в пламени, определяющая величину u_n, соответствует зоне, состав и температура которой близки к соответствующим величинам для продуктов реакции. Благодаря этому скорость горения смесей, имеющих равные T_b, не должна зависеть от химической индивидуальности добавки, а лишь от общего содержания в ней различных элементов*. Таким образом, можно ожидать, что небольшие количества углеводородов будут оказывать такое же влияние на скорость пламени в смесях с постоянной температурой горения, как и окись углерода.

Для оценки этого влияния была измерена скорость пламени в смесях $NO + H_2$ с добавками городского светильного газа. При этом необходимо учесть, что добавки углеводородов не только изменяют состав зоны реакции, но и температуру горения, так как теплоемкость продуктов сгорания в расчете на моль исходной смеси возрастает по сравнению со смесями без добавок. Благодаря этому для получения сравнимых результатов недостаточно выполнения одного условия постоянства содержания недостающего компонента — окиси азота, условия, лежавшего в основании аналогичного исследования Г. А. Барского и Я. Б. Зельдовича [9].

Для определения влияния добавок светильного газа на скорость пламени вычислялся условный состав чистой смеси $NO + H_2$, имеющей равную с исследуемой смесью температуру горения. При этом делалось предположение, что приблизительно равные T_b будут иметь смеси, имеющие равные отношения калорийности к сумме $\Sigma N_i \Delta H_i$, где N_i — число молей i-го компонента в недиссоциированных продуктах реакции, образующееся из 1 моля смеси, ΔH_i — разность энтальпий этого компонента между 300 и 3200° К (средняя T_b), пропорциональная средней теплоем-

* В качестве примера можно привести эквивалентность влияния малых количеств воды и водорода на горение смесей окиси углерода [6, 9]

кости. Тем самым мы принимаем, что влияние диссоциации на температуру горения исследуемой и гипотетической эталонной смеси будет одинаковым. Такое допущение, вероятно, не дает существенной ошибки.

Для светильного газа может быть принят следующий примерный состав (в объемных процентах):

$$CO - 8;\ CH_4 - 66^*;\ H_2 - 11;\ N_2 - 11;\ CO_2 - 4.$$

Результаты некоторых опытов показаны в табл. 2.

Таблица 2

Состав смеси в объемн. %			P в *ата*	u_b в $\frac{м}{сек}$	α'	$u_{10}^{\alpha'}$	$u_P^{\alpha'}$	$u_b/u_P^{\alpha'}$
NO	H_2	светильный газ						
50,0	34,1	15,9	6,4	0,83	0,427	2,68	2,14	0,39
50,0	43,0	7,0	14,6	2,63	0,463	2,97	3,58	0,74
40,0	49,8	10,2	10,0	0,85	0,364	1,34	1,34	0,63
50,0	40,0	10,0	10,0	2,9	0,450	2,90	2,90	1,0
Воспроизведено дважды								
45,0	42,4	12,6	7,9	2,08	0,398	2,14	1,90	0,91

Здесь α' означает долю NO в эквивалентной смеси NO + H_2, имеющей равную с исследуемой смесью величину T_b; $u_{10}^{\alpha'}$ — скорость пламени в такой смеси при $P = 10$ *ата*; $u_P^{\alpha'} = u_{10}^{\alpha'}\sqrt{P/10}$ — скорость пламени, пересчитанная на давление P, при котором производился опыт в предположении $u_b \sim \sqrt{P}$. Из приведенных результатов следует, что добавки светильного газа, повидимому, несколько уменьшают скорость пламени, не обнаруживая, однако, какого-либо специфического влияния.

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ В ПЛАМЕНИ

Изученная зависимость скорости пламени от состава исходной смеси дает возможность приближенного определения температурного коэффициента скорости пламени. Для выполнения такого исследования в других условиях применялись методы разбавления смеси ее же продуктами реакции или изменения начальной температуры смеси [9, 10].

Мы воспользовались тем обстоятельством, что в сравнительно узком интервале изменения состава смеси (от $\alpha = 0{,}5$ до $\alpha = 0{,}3$) соотношения между концентрациями реагирующих компонентов, а значит, и состав смеси в зоне реакции изменяются не очень значительно. В то же время температура горения в этом интервале составов изменяется на 400°, а эффективный температурный коэффициент скорости пламени, как видно из дальнейшего, оказывается очень большим.

Если реакция в пламени действительно имеет предполагаемый простой тримолекулярный механизм, то при удалении от стехиометрического состава изменение скорости пламени будет главным образом обусловлено изменением температуры горения. Для учета изменения состава смеси в зоне реакции мы будем принимать, что последняя имеет второй порядок по окиси азота и первый по водороду.

* Небольшое количество тяжелых углеводородов включено в содержание метана с учетом числа атомов углерода в молекуле.

Теория нормального горения приводит к следующему выражению, связывающему массовую скорость горения с кинетическими характеристиками реакции [11, 12]:

$$G = u\rho = \frac{2s_1!\,Fk_m\Phi_m\theta^{s_1+1}}{a_{01}C_m(T_b - T_0)^{s_1+1}\vartheta^{s_1}}. \tag{4}$$

Здесь a_0 — безразмерная начальная концентрация (граммов компонента на 1 *г* смеси), индекс 1 относится к недостающему компоненту смеси, 2 — к избыточному, k_m и C_m — соответственно теплопроводность и теплоемкость смеси продуктов сгорания при $T = T_b$, Φ_m — скорость реакции в пламени при $T = T_b$, $a_1 = a_{01}$, $\theta = RT_b^2/A$ — характеристический интервал температуры, ϑ — отношение коэффициентов диффузии и температуропроводности, F — множитель, учитывающий отношение начальных концентраций недостающего и избыточных компонентов; для двухкомпонентной системы $F = [1 - \nu\beta/(1-\beta)]^{s_2}$, где ν — стехиометрический коэффициент реакции, β — молярная доля недостающего компонента.

Обозначая через M молекулярные веса и учитывая, что $M_1 \gg M_2$, а исследуемые смеси не очень далеки от стехиометрических, запишем

$$a_{01} = \frac{\alpha M_1}{\alpha M_1 + (1-\alpha)M_2} \approx 1, \tag{5}$$

$$a_{02} = \frac{(1-\alpha)M_2}{\alpha M_1 + (1-\alpha)M_2} \approx \frac{M_2}{M_1}\frac{1-\alpha}{\alpha}. \tag{6}$$

Поскольку $s_1 = 2$, $s_2 = 1$,

$$\Phi_m \sim a_{01}^2 a_{02} e^{-A/RT_b} \sim \frac{1-\alpha}{\alpha} e^{-A/RT_b}, \tag{7}$$

$$F = 1 - \frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{1-2\alpha}{1-\alpha}. \tag{8}$$

Величина k_m зависит и от температуры горения, и от состава смеси. Принимая, что зависимость k от температуры определяется уравнением Сезерленда, можно считать, что $k_m \sim \sqrt{T_b}$, поскольку константа Сезерленда любой газовой смеси много меньше температуры горения. Полагая в первом приближении зависимость коэффициента теплопроводности смеси k от состава линейной и учитывая, что теплопроводность водорода в 5—7 раз больше, чем у окиси азота, запишем

$$k = \alpha k_1 + (1-\alpha)k_2 \approx (1-\alpha)k_2; \tag{9}$$

отсюда находим

$$k_m \sim \sqrt{T_b}(1-\alpha). \tag{10}$$

Можно ожидать, что параметр $\vartheta = DC\rho/k$ (D — коэффициент диффузии), описывающий состояние исходной смеси при температуре горения, слабо зависит от температуры и давления. Теплоемкость единицы объема смеси двухатомных газов $C\rho$ при высоких температурах также практически не зависит от состава, также слаба и зависимость коэффициента диффузии от состава. На этом основании можно считать

$$\vartheta \sim \frac{1}{(k_m)_{T_b = \text{const}}} \sim \frac{1}{1-\alpha}. \tag{11}$$

Наконец, пренебрегая различием молярных теплоемкостей продуктов сгорания у смесей с различными α, найдем для удельной теплоемкости

$$C_m \sim \frac{\nu\eta}{\alpha M_1 + (1-\alpha)M_2} \approx \frac{\nu\eta}{M_1}\frac{1}{\alpha},$$

где η — изменение числа молекул при диссоциации продуктов сгорания, т. е. приближенно

$$C_m \sim 1/\alpha, \tag{12}$$

поскольку зависимость величины $\nu\eta$ от α слаба.

Все вышеизложенное дает

$$G = \text{const} \sqrt{\frac{(1-2\alpha)(1-\alpha)^3 T_b^{6,5} e^{-A/RT_b}}{(T_b - T_0)^3}}. \tag{13}$$

На этом основании можно ожидать, что угловой коэффициент прямой, на которую должны укладываться экспериментальные точки в координатах $\lg \psi - \frac{1}{T_b}$, где

$$\psi = G^2 \frac{(T_b - T_0)^3}{(1-2\alpha)(1-\alpha)^3 T_b^{6,5}},$$

будет определять величину энергии активации. Такая обработка результатов измерения скоростей пламени в смесях с различным соотношением окиси азота и водорода представлена на рис. 6*.

Хотя точки и укладываются удовлетворительно на прямую, однако ее угловой коэффициент отвечает величине энергии активации порядка 350 *ккал/моль*, что, конечно, не может характеризовать кинетику какой-либо реальной реакции. Приходится констатировать, что определение температурного коэффициента скорости пламени осложнено неизвестными факторами и не позволяет определить энергию активации реакции в пламени. Отметим, что и применение метода П. Я. Садовникова (разбавления горючей смеси ее же продуктами реакции) к горению смесей окиси углерода также привело Г. А. Барского и Я. Б. Зельдовича [9] к эффективным значениям энергии активации, мало понятным (хотя и не в такой степени), даже после введения соответствующих поправок [12].

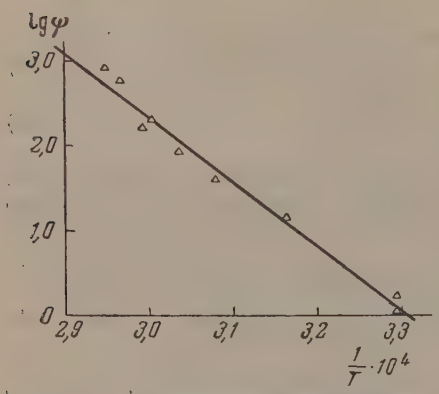


Рис. 6. К определению температурного коэффициента скорости пламени

Однако вопрос о величине энергии активации реакции не может быть ограничен одними изложенными соображениями. Ее значение может быть вычислено также и из абсолютного значения скорости реакции, если принять, что реакция протекает по механизму тройных соударений. Такой расчет целесообразно производить для горения наиболее далекой от стехиометрического состава среди исследованных смесей с $\alpha = 0{,}300$ при $P = 10$ *ата*, для которой можно ожидать наименьших осложнений, связанных как с диссоциацией продуктов сгорания, так и с приближенным характером расчетов скорости горения.

Используя уравнение (4), мы исходим из сделанных ранее предположений о механизме взаимодействия и следующего состава продуктов

* Значение ψ, для последнего значения $\alpha = 0{,}500$ вычислено по значению ψ для предыдущей точки с $\alpha = 0{,}450$, в предположении $\psi \sim G^2$, что, вероятно, достаточно в нашем приближенном расчете.

реакции (в молярных процентах) при $T_b = 3035\,°K$ и $P = 10$ *ата*:

$$H_2 - 45{,}0;\quad H_2O - 32{,}8;\quad N_2 - 17{,}15;\quad H - 3{,}47;\quad OH - 1{,}51.$$

При определении k мы принимаем как для исходной смеси (ϑ), так и для продуктов сгорания (k_m) линейную зависимость от состава. Вычисление в предположении логарифмической зависимости [13] дает величину, на 20—30% бо́льшую.

Принимаем: $C_m = 0{,}843$ *кал/г·град*, $k_m = 9{,}70 \cdot 10^{-4}$ *кал/см·сек·град*; у исходной смеси при $T = 273°$ K, $P = 1$ *ата*, $D = 0{,}690$ *см²/сек*, $C_\rho = 3{,}10 \cdot 10^{-4}$ *кал/см³·град*, $k = 2{,}95 \cdot 10^4$ *кал/см·сек·град*, $\vartheta = 0{,}727$. Напомним, что мы считаем величину ϑ не зависящей от температуры и давления и полагаем, что каждое эффективное тройное соударение приводит к превращению двух пар молекул $NO + H_2$.

Измерения показали, что $u_n = 37{,}4 \div 45{,}0$ *см/сек*. На основании изложенного находим из уравнения (4):

$$A^3 e^{A/RT_b} = (7{,}10 \div 4{,}87) \cdot 10^{17}. \tag{14}$$

Графическое решение этого уравнения дает $A = 49{,}9 \div 51{,}6$ *ккал/моль*, в хорошем согласии со значениями, определенными на основании изучения кинетики предпламенной реакции.

О ПОРЯДКЕ РЕАКЦИИ В ПЛАМЕНИ

Из теории нормального горения известно [4], что если реакция в пламени имеет s-й порядок (общий), то зависимость скорости пламени от давления определяется выражением:

$$u_n \sim P^{(s/2)-1};\quad s = 2\left(\frac{d \ln u_n}{d \ln P} + 1\right). \tag{15}$$

Таким образом, изучение зависимости нормальной скорости пламени от начального давления смеси позволяет определить общий порядок реакции в пламени. Наблюденные закономерности дают, казалось бы, основания для заключения, что в смеси с $\alpha = 0{,}55$ порядок реакции при $P = 4$ *ата* близок к третьему, для смесей с избытком водорода он снижается до второго.

Такое заключение было бы, однако, недостаточно обоснованным, так как уравнение (15) перестает быть верным при горении смесей, имеющих сильно диссоциированные продукты горения. Изменение начального давления горючей смеси влияет на скорость реакции в пламени не только непосредственно через изменение числа столкновений между молекулами реагирующих компонентов, но и косвенно, приводя к сдвигу равновесия в диссоциированных продуктах реакции и тем самым изменяя температуру горения. Выполняя термодинамические расчеты состояния продуктов сгорания для разных давлений, можно установить зависимость температуры горения от давления и ввести соответствующую поправку в величину барического коэффициента скорости пламени.

Для удобства вычислений представим полную производную логарифма скорости пламени как сумму двух слагаемых:

$$\frac{d \ln u_n}{d \ln P} = \left(\frac{\partial \ln u_n}{\partial \ln P}\right)_{T=\text{const}} + \left(\frac{\partial \ln u_n}{\partial \ln P}\right)'. \tag{16}$$

Первое слагаемое, отвечающее изменению скорости пламени при постоянной температуре горения, должно определять исправленный барический коэффициент и входить в уравнение (15). Второе слагаемое характеризует только ту часть наблюдаемого барического коэффициента скорости

пламени, которая обусловлена изменением температуры горения. Результаты непосредственных измерений определяют полную производную $d \ln u_n / d \ln P$.

Для вычисления воспользуемся соотношением:

$$\left(\frac{\partial \ln u_n}{\partial \ln P}\right)' = \frac{d \lg u_n}{d(1/T_b)} \frac{d(1/T_b)}{d \lg P}. \qquad (17)$$

Производная $d(1/T_b)/d\lg P$ находится по данным термодинамического расчета, величина $d \lg u_n / d(1/T_b)$ — из определенного выше значения энергии активации реакции. При этом мы избираем величину $A = 50{,}7$ *ккал/моль*, вычисленную из абсолютного значения скорости реакции в пламени, а не значение, найденное из температурного коэффициента скорости пламени, связанное с невыясненными осложнениями кинетики реакции.

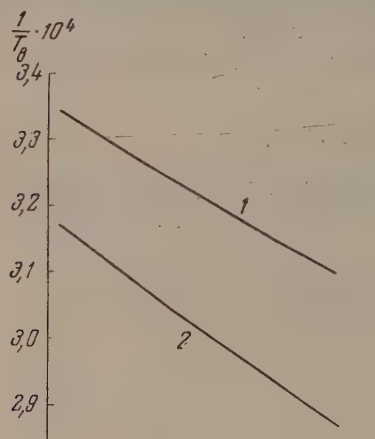


Рис. 7. Влияние давления на температуру горения *1* — $\alpha = 0{,}338$; *2* — $\alpha = 0{,}550$

Из уравнения (4) следует, что для смеси постоянного состава

$$u_n \sim \sqrt{T_b^{3,5} e^{-A/RT_b}}; \quad \frac{d \ln u_n}{d(1/T_b)} = \frac{A}{2R} + 1{,}75 T_b. \qquad (18)$$

Принимая среднюю $T_b = 3200°$ K, найдем, что $d \ln u_n / d(1/T_b) = 1{,}836 \cdot 10^4$. Зависимость обратной температуры горения от логарифма давления представлена на рис. 7. В интервале от 2 до 20 *ата* величина — $d(1/T_b)/d \lg P$ остается приблизительно постоянной. При $P = 10$ *ата* она равна $2{,}87 \cdot 10^{-5}$ для смеси с $\alpha = 0{,}550$ и $2{,}39 \cdot 10^{-5}$ для $\alpha = 0{,}338$. Отсюда находим, что величина $(\partial \ln u_n / \partial \ln P)'$ равна 0,527 для $\alpha = 0{,}550$ и 0,439 для $\alpha = 0{,}338$, а эффективный порядок реакции составляет 1,91 для первой смеси (при больших P) и 1,12 для второй.

Эти результаты, в особенности для смеси с $\alpha = 0{,}338$, свидетельствуют о вмешательстве тех же искажающих факторов, что и при определении температурного коэффициента. Анализ уравнения Гиншельвуда и Митчелла показывает, что с ростом температуры порядок реакции приближается к третьему при меньших давлениях.

Для доказательства этого запишем, воспроизводя детали анализа Гиншельвуда,

$$\Phi = k_1 [NO]^2 [H_2] + \frac{(c_3 c_1 / c_2)[NO]^2 [H_2]}{1 + (c_3/c_2)[H_2]} + \frac{(c_3' c_1' / c_2')[NO]^2 [H_2]}{1 + (c_3'/c_2')[NO]}, \qquad (19)$$

где соответственно c_1 и c_1' — константы скорости образования «комплексов двойных соударений» NO — NO и NO — H_2, c_2 и c_2' — константы скорости спонтанного распада указанных комплексов, c_3 и c_3' — константы скорости реакции комплексов с H_2 и NO, k_1 — константа скорости реакции при «почти одновременных тройных соударениях».

Из уравнения (1) очевидно, что уже при сравнительно низких давлениях

$$(c_3/c_2)[H_2] \gg 1 \ll (c_3'/c_2')[NO_2];$$

м более это имеет место при повышении температуры, а значит, росте и c_3'. Поэтому при давлениях порядка нескольких атмосфер

$$\Phi = \alpha^2 (1-\alpha)\, p^3 \left[k_1 + \frac{c_1}{(1-\alpha)P} + \frac{c_1'}{\alpha P} \right]. \qquad (20)$$

ак как c_1 и c_1' слабо зависят от температуры, а k_1 — экспоненциально, ожно считать, что в пламени $k_1 \gg c_1/(1-\alpha)P + c_1'/\alpha P$ при более низких авлениях, чем в опытах Гиншельвуда и Митчелла.

Следует, однако, напомнить, что и при исследовании горения смесей киси углерода вычисление порядка реакции по величине барического оэффициента давало результаты, отличные от найденных по данным зучения влияния концентрации избыточного компонента [9].

Выражаю благодарность Я. Б. Зельдовичу за ценные советы и указания и Л. М. Евстюгову, Е. Я. Шварцбурду и Р. А. Рустамову за помощь проведении опытов и численных расчетов.

ВЫВОДЫ

1. Измерены скорости сферического пламени в смесях $NO + H_2$ при авлениях от 1,8 до 19 *ата* и содержаниях окиси азота от 30 до 65%. ля всех исследованных смесей выполнены термодинамические расчеты остояния продуктов сгорания и определены температуры горения и нор альные скорости пламени.

2. На основании полученной зависимости нормальной скорости пла ени от состава произведен расчет эффективного температурного коэффи иента скорости реакции в пламени, который оказывается аномально высо им и не может характеризовать истинной энергии активации реакции, протекающей в пламени.

3. Истинная величина энергии активации может быть вычислена из бсолютного значения скорости реакции в пламени смеси со слабо диссо иированными продуктами сгорания в предположении третьего порядка еакции. При этом находим $A = 50{,}7$ *ккал/моль* в хорошем согласии с пределением по данным Гиншельвуда и сотрудников из абсолютного начения скорости предпламенной тримолекулярной реакции $2NO + H_2$ и из температурного коэффициента этого процесса.

4. Эффективный порядок реакции в пламени, определяемый значе иями барического коэффициента скорости пламени и поправкой на за исимость температуры горения от давления, не сохраняет постоянства для смеси с 33,8% NO близок к первому. Этот результат также свидетель твует об искажении кинетических закономерностей реакции в пламени, овидимому, в связи с сильной диссоциацией продуктов сгорания.

5. Измерены скорости распространения пламени в смесях $NO + H_2$ добавками светильного газа. При постоянстве температуры горения ти добавки несколько уменьшают скорость пламени.

Академия наук Азерб.ССР
Институт физики и математики
Баку

Поступила
24.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. C. N. Hinshelwood a. T. E. Green, Journ. Chem. Soc., 730, 1926.
2. C. N. Hinshelwood a. J. W. Mitchell, Journ. Chem. Soc., 378, 1936.
3. Л. С. Кассель, Кинетика гомогенных газовых реакций, ОНТИ, 1937.
4. Я. Б. Зельдович и Д. А. Франк-Каменецкий, Журн. физ химии, **12**, 100, 1938.
5. Я. Б. Зельдович, Теория горения и детонации газов, Изд-во АН СССР, 1944.
6. Я. Б. Зельдович и Н. Н. Семенов, ЖЭТФ, **10**, 1116, 1940.
7. W. A. Noyes, Journ. Amer. Chem. Soc., **47**, 2170, 1926.
8. Я. Б. Зельдович и А. И. Полярный, Расчеты тепловых процессов при высоких температурах, Изд. Бюро новой техники, 1947.
9. Г. А. Барский и Я. Б. Зельдович, Журн. физ. химии, **25**, 523, 1951.
10. А. Ф. Беляев, Журн. физ. химии, **14**, 1009, 1940.
11. Я. Б. Зельдович, Журн. физ. химии, **22**, 27, 1948.
12. А. И. Розловский, Журн. физ. химии, **30**, 251, 1956.
13. В. И. Кокочашвили, Журн. физ. химии, **23**, 21, 1949.

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ НИКЕЛЯ ИЗ РАСТВОРОВ $NiCl_2$ В ВОДНО-СПИРТОВЫХ СМЕСЯХ

С. В. Горбачев и Ю. Н. Юркевич

Ранее [1] было показано, что с изменением температуры изменяется механизм электроосаждения никеля из растворов. Резкие изменения могут быть обусловлены как изменением объемных свойств электролита, так и процессами, протекающими в твердой фазе — в металле электрода.

Открытое Н. А. Изгарышевым [2] уменьшение поляризации при электрокристаллизации никеля из растворов его соли в водном метиловом спирте показало, что для выяснения природы процессов поляризации весьма полезно исследование электролиза в разных растворителях. С такой целью и была поставлена настоящая работа.

Была измерена поляризация никелевого катода в интервале температур 20—90° С в 0,1 *m* (*m* — моляльность) растворах $NiCl_2$ и KCl в водно-гликолевых, водно-глицериновых и водно-глюкозных смесях. Для измерения поляризации использовалась методика, аналогичная ранее описанной в [1].

Для приготовления водно-спиртовых смесей в работе применялись: глицерин марки «Для микроскопии» (двойная перегонка под вакуумом)— коэффициент преломления $n_D^{20} = 1{,}47119$ (Справочник химика — $n_D^{20} = 1{,}4729$ — небольшое расхождение происходит из-за присутствия в глицерине 1,3% воды); гликоль коэффициент преломления $n_D^{20} = 1{,}4317$ (Справочник химика $n_D^{20} = 1{,}4318$) Харьковского завода химических реактивов; глюкоза — безводная фармацевтическая.

Глицерин, гликоль и глюкоза дополнительной очистке не подвергались, но все опыты проведены на одной партии реактива. Остальные реактивы, примененные в настоящей работе, были марки «х. ч.».

Все растворы обезгаживались кипячением под вакуумом, наливались в горячем состоянии в электролизер и герметично закрывались.

Поляризационные кривые, измеренные в 25, 50, 75% водно-гликолевых смесях и в гликоле (рис. 1—4), показывают, что поляризация в водно-гликолевых растворах имеет несколько иной характер, чем в водных. При 25% водно-гликолевой смеси наблюдается очень плохая воспроизводимость и получить данные в этой водно-гликолевой смеси очень трудно.

При этих концентрациях спирта происходят резкие скачки поляризации. Однако, как показывают снятые для контроля поведения растворителя поляризационные кривые выделения водорода из раствора KCl, потенциалы, при которых происходят скачки, еще недостаточны ни для выделения водорода, ни для электрохимического восстановления растворителя. Следовательно, замеченные колебания обусловлены какими-то другими факторами, возможно, тем, что при таких содержаниях спиртов (25% гликоля, 35%-глицерина) может происходить перестройка сольватных групп. Возможность такого явления была ранее показана на кристаллогидратах [3].

Из поляризационных кривых также видно, что с увеличением концентрации гликоля, т. е. с увеличением вязкости и, следовательно, с уменьшением коэффициента диффузии, отчетливее наблюдается появление перегиба, соответствующего предельному току. Если при 50% гликоля предельный ток (в исследованной области плотностей тока) не наблюдается ни при одной из температур, то уже при 75% он достаточно определенно выражен для 20° С. Для кривых в чистом гликоле предельный ток имеет место для всех температур.

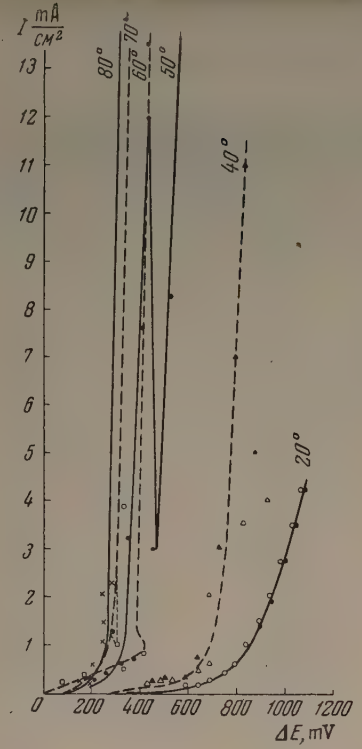


Рис. 1. Поляризация при электролизе 0,1 *m* хлорида никеля в 25%-ном растворе гликоля в воде

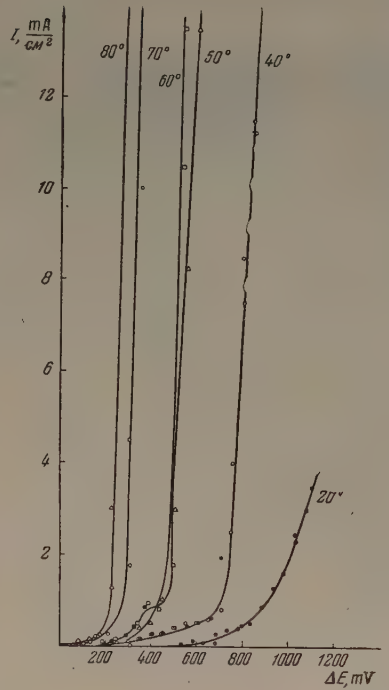


Рис. 2. Поляризационные кривые для 0,1 *m* $NiCl_2$ в 50%-ном растворе гликоля в воде

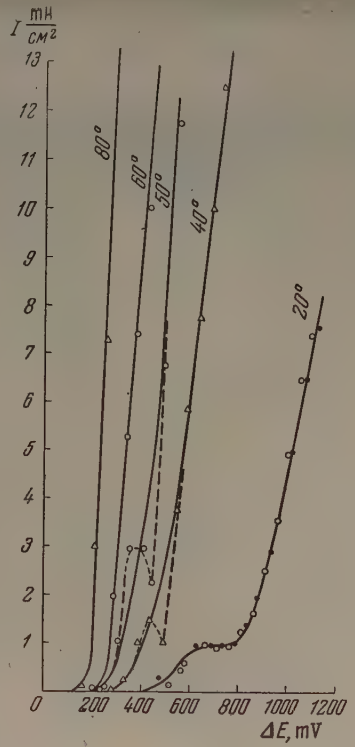


Рис. 3. Поляризационные кривые для 0,1 *m* $NiCl_2$ в 75%-ном растворе гликоля в воде

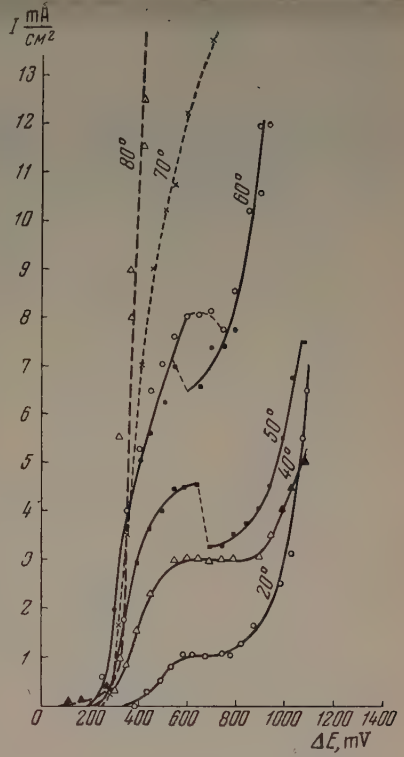


Рис. 4. Поляризационные кривые для 0,1 *m* раствора $NiCl_2$ в гликоле

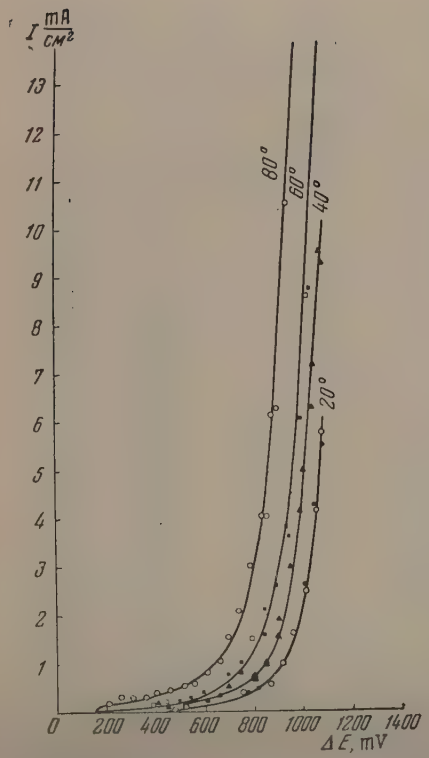


Рис. 5. Поляризация при выделении водорода из 0,1 *m* KCl в 25%-ном растворе гликоля в воде

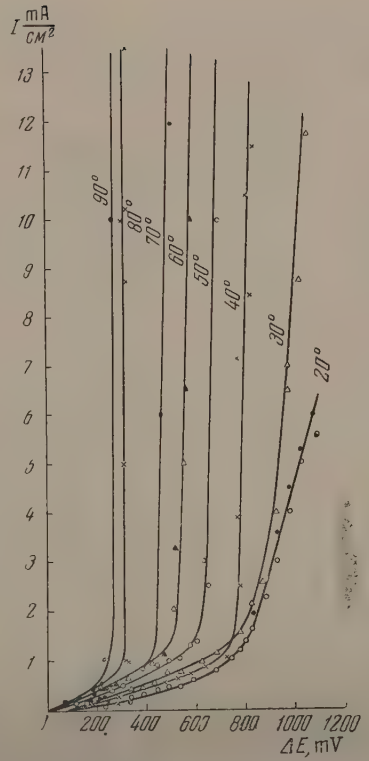


Рис. 6. Поляризация при выделении никеля из 0,1 *m* $NiCl_2$ в 15%-ном растворе глицерина в воде

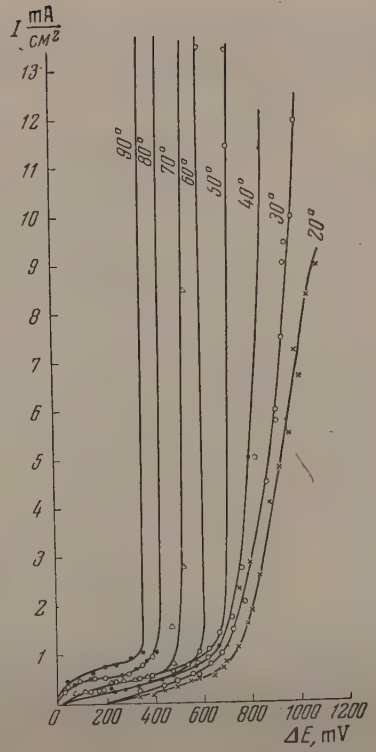


Рис. 7. Поляризационные кривые для 0,1 *m* $NiCl_2$ в 25%-ном растворе глицерина в воде

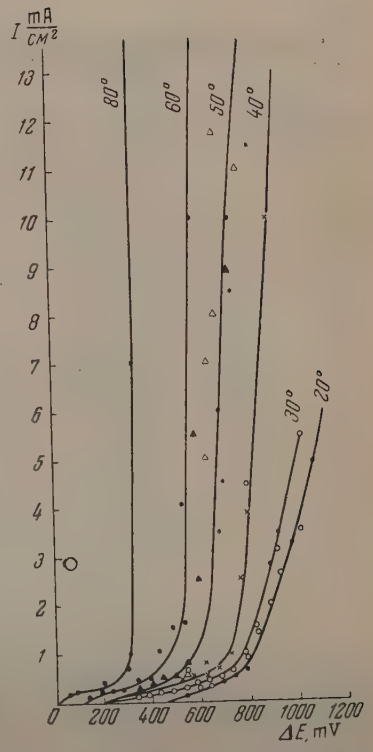


Рис. 8. Поляризационные кривые для 0,1 *m* $NiCl_2$ в 35%-ном растворе глицерина в воде

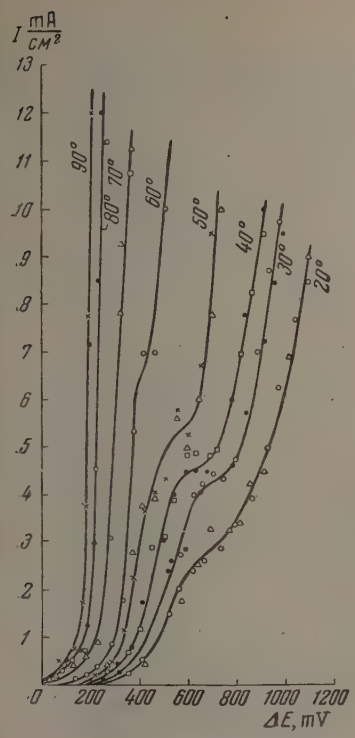


Рис. 9. Поляризационные кривые для 0,1 m $NiCl_2$ в 50%-ном растворе глицерина в воде

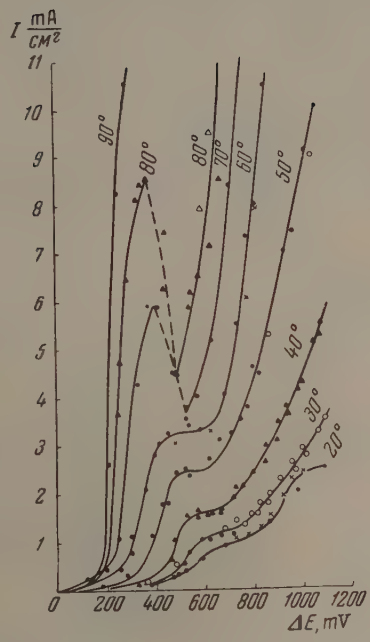


Рис. 10. Поляризационные кривые для 0,1 m $NiCl_2$ в 75%-ном растворе глицерина в воде

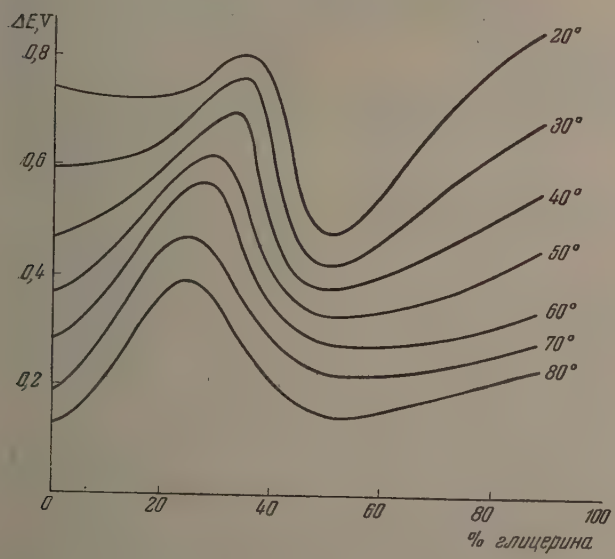


Рис. 11. Зависимость потенциала поляризации 0,1 m $NiCl_2$ от концентрации глицерина при разных температурах

Интересно отметить, что в случае, когда наблюдается предельный то иногда возникает резкое торможение процесса в момент начала выделени водорода. Для контроля поведения растворителя была измерена поляри зация никелевого катода при выделении водорода из раствора KCl в те же условиях, как и электрокристаллизация никеля. Оказывается, чт процесс электролитического выделения водорода в гликолевых растворах аналогичен процессу, который имеет место при выделении его в водны растворах (рис. 5).

Далее была измерена поляризация никелевого катода при электро кристаллизации никеля из 0,1 *m* растворов $NiCl_2$ в 15, 25, 35, 50, 75% водно-глицериновых смесях. Для каждой смеси были измерены поляри зационные кривые в интервале тем ператур от 20 до 90° С (рис. 6—10 Была также измерена поляризаци для 0,1 *m* раствора $NiCl_2$ в чистом гли церине, однако чувствительность схе мы из-за большой вязкости раствор оказалась недостаточной для измере ния, поэтому эти данные не приво дятся в настоящей работе.

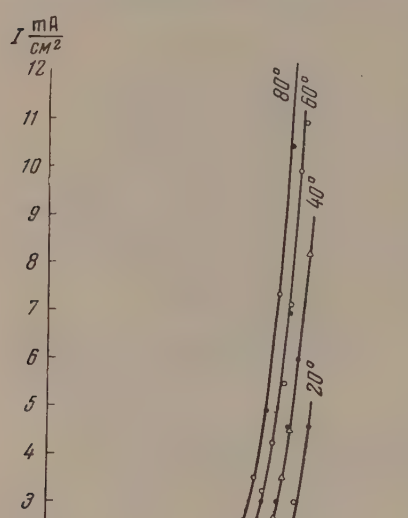


Рис. 12. Поляризация при выделении H_2 на Ni-катоде из 0,1 *m* KCl в 75%-ном растворе глицерина в воде

Состав водно-глицериновой смес определялся при помощи рефракто метра с точностью до 0,5% по спе циально построенным для этой цел калибровочным кривым.

Характер поляризационных кри вых в глицериновых смесях, как и случае гликолевых, постепенно ме няется с увеличением содержани глицерина. Вначале поляризаци возрастает, затем падает, очень рез ко уменьшаясь при 50% глицерин (рис. 11). Надо сказать, что в 35% водно-глицериновой смеси, когда происходит резкое падение поляри зации, наблюдается, так же как и случае 25% водно-гликолевой смеси очень плохая воспроизводимость.

В связи со значительно больше вязкостью глицерина, по сравнени с гликолем, уже в 35% водно-глице риновой смеси при температуре 20° намечается перегиб, т. е. предельны ток, а в 50% смеси уже имеет место хорошо выраженный предельный то для температур 20, 30, 40, 50° С. При более высоких температурах н наблюдается предельный ток, но в начале выделения водорода имеет ме сто резкое торможение процесса. Такое торможение для 75% водно глицериновой смеси можно наблюдать даже при 80° С, чего никогда н наблюдалось для водных растворов никелевой соли.

Поведение водно-глицериновых смесей как растворителя также кон тролировалось измерением поляризации никелевого катода при электро литическом выделении водорода из 0,1 *m* растворов KCl при тех же самы условиях, как и электрокристаллизация никеля. Оказалось, что ход по ляризационных кривых выделения водорода в водно-глицериновых сме сях, как и в случае водно-гликолевых смесей, аналогичен ходу их в чисто воде, но с увеличением содержания глицерина в смеси поляризация при электролитическом выделении водорода из водно-глицериновых смесе возрастает (рис. 12): и в этом случае, как и в водных растворах, ясно вид

о, что поляризационные кривые электролитического выделения водорода и электрокристаллизации никеля с ростом температуры все больше больше расходятся, т. е. имеет место разделение этих двух процессов. Измерялась также поляризация при электрокристаллизации никеля из 1 m растворов $NiCl_2$ в 25%- и 40%-ных водно-глюкозных смесях. Однако воспроизводимость при этом очень плохая. Это объясняется тем, что, как показали опыты измерения поляризации при выделении водорода в тех же смесях, глюкоза сама восстанавливается в этих условиях. Процесс восстановления глюкозы серьезно искажает ход поляризационных кривых и делает их невоспроизводимыми.

ВЫВОДЫ

Исследовано влияние растворителя на поляризацию при электрокристаллизации никеля. Измерена поляризация никелевого катода при электрокристаллизации никеля из 0,1 m растворов $NiCl_2$ в водно-глюкозных, водно-глицериновых и водно-глюкозных смесях. Показано, что заменой воды на водно-спиртовую смесь изменяются как характер, так и величина поляризации. Показано, что при электрокристаллизации никеля из водно-глицериновых растворов поляризация в зависимости от концентрации проходит через максимум (25% глицерина), затем сильно уменьшается.

Высокая поляризация при электрокристаллизации никеля из растворов $NiCl_2$ зависит в основном от жидкой фазы, т. е. объемных свойств электролита.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
26.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Горбачев и Ю. Н. Юркевич, Журн. физ. химии, 28, 1120, 1954.
2. Н. А. Изгарышев, ЖРФ-ХО, ч. II, 47, 1337, 1915.
3. А. Н. Жданова, Диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1950.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСПАДА УГЛЕВОДОРОДОВ

I. ИНИЦИИРОВАНИЕ КРЕКИНГА ЭТАНА ДОБАВКАМИ АЗОМЕТАНА

А. Д. Степухович и Е. Г. Каплан

Инициирование или торможение реакций являются одними из наи более характерных признаков цепного механизма. Вместе с тем изучени торможения и инициирования реакций дает возможность управлять ки нетикой процесса в целом, сознательно ускоряя или замедляя его в нуж ном направлении. Инициирование же заранее известных реакций по воляет осуществить направленный крекинг, при котором уменьшает выход ненужных продуктов. В научном отношении изучение инициир вания и торможения ценно тем, что доставляет подробные сведения о с мом механизме реакции. Ясно, что каждый процесс — гомогенный или г терогенный, молекулярный или цепной — по-разному изменяется пр действии на него различных веществ. Инициирование реакции совершени определенным путем однозначно указывает на существование соотве ствующего звена в цепи реакций и на важность этого звена в общей кин тике процесса. Торможение реакций добавками, действие которых зар нее известно, также позволяет выявлять наличие элементарных акто играющих основную роль при глубоком крекинге [1].

Ввиду важности вопроса об инициировании для науки и практики кр кинга углеводородов, составляющих главную составную часть нефти, м решили поставить работы по экспериментальному изучению инициирую щего влияния азометана и тетраметилэтилена. Тормозящее и ускоряющ действие последнего на распад углеводородов было впервые обнаруже в наших работах. Результаты опытов по инициированию крекинга пропа и изобутана добавками азометана и их теоретическое истолкование бы даны в работах [2, 3].

В настоящей работе изучается влияние азометана на крекинг этана. Вопрос инициировании крекинга этана по имеющимся литературным данным является наибол спорным. Имеются единичные опыты по воздействию азометана и окиси этилена этан, о которых вскользь упоминается в работах [4, 5]. В работе [4], в которой из чался распад азометана в присутствии различных инертных газов, отмечается, ч этан влияет на относительную эффективность дезактивации α, и причину непостоя ства α авторы видят в возможных реакциях CH_3-радикалов с этаном. Отмечается такж что C_2H_6 и C_3H_8 лишь в незначительной степени поддаются воздействию CH_3. Отн сительно пропана нами было показано, что имеется определенный эффект инициир вания азометаном [2]. В работе [5] приведены отрицательные результаты опытов изучению влияния окиси этилена на распад этана при 425°С. В работе А. В. Фрос [6] отмечалось, что $Hg(CH_3)_2$ практически не должен оказывать влияния на расп этана, и такие же качественно выводы следовали из разбора кинетики распада эта при некоторых предположениях, которые, однако, экспериментально никем не бы проверены. По неопубликованным данным, на которые имеется ссылка в монограф Стиси [7], последний с сотрудниками изучали распад этана при 475°С в присутств $Hg(CH_3)_2$, $Hg(C_2H_5)_2$ и окиси этилена и для длины цепи нашли величину 0,3. Не приво более подробных данных, Стиси отмечает, что к этим результатам не может быть д верия, так как опыты ставились в условиях, при которых равновесие распада сдв нуто в сторону этана, и потому процент распада должен быть очень мал. Качествен схема инициирования CH_3 - радикалами была обсуждена в работе одного из нас [3 Ввиду того что равновесие при реакции $C_2H_5 \rightleftarrows C_2H_4 + H$ при низких температур сильно смещено влево [8], возможности для развития цепи должны быть сильно о раничены. К тому же CH_3-радикалы с этаном труднее реагируют, так как энерг С — Н-связи в этане больше, чем в других углеводородах, и при низких температур это налагает на развитие цепи дополнительные трудности. Поэтому теоретически на ожидать слабого инициирования. Кроме того, имелось соображение, что результат

инициирования должны зависеть от скорости распада инициирующей добавки. При слишком большой скорости распада инициатора CH_3-радикалы могут пойти главным образом на рекомбинацию вместо того, чтобы вступать в реакции с углеводородом, так как их концентрация будет велика и шансы квадратичного обрыва резко возрастут. Во всяком случае, при большей скорости распада инициатора эффективность использования радикалов должна быть меньшей благодаря рекомбинации радикалов. Поэтому мы выбрали низкую температуру, но все же более высокую, чем в работах по распаду азометана [9].

АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Опыты проводились статическим методом в вакуумной установке, откачиваемой перед каждым опытом до 10^{-5} *мм* рт. ст. Реактором служила шаровая кварцевая колба емкостью 200 *мл*, имевшая карман для термопары, доходящий почти до дна колбы. Реактор помещался в электрическую печь, нагрев которой регулировался амперметром и реостатами. Температура измерялась при помощи хромель-алюмелевой термопары компенсационным методом. Для компенсации термо- э. д. с. цепи использовался высокочувствительный потенциометр постоянного тока марки П. П., позволявший измерять температуру с точностью до 2°С. Колебания температуры во время опыта не

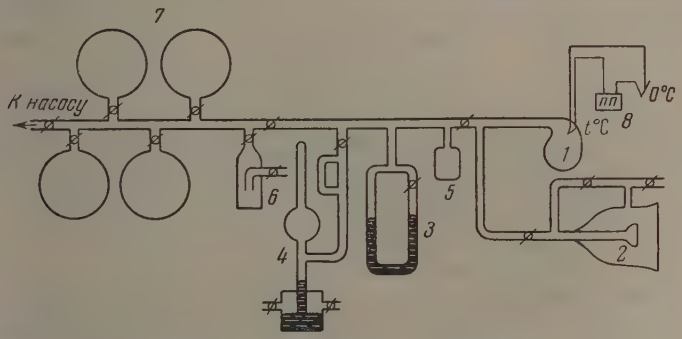


Рис. 1. Схема вакуумной установки. *1* — кварцевый реактор; *2* — мембранный манометр; *3* — U-образный манометр; *4* — манометр Мак-Леода; *5*, *6* — ловушки для вымораживания газов; *7* — колба для хранения газов; *8* — термопара с компенсационной схемой

превышали 0,5°С. Прирост давления в реакторе измерялся при помощи мембранного манометра с точностью до 0,02 *мм* рт. ст. Вредное пространство не превышало 3—5%. Схема установки дана на рис. 1.

Исходные вещества — этан и азометан — синтезировались обычными методами [2]. Для изучения распада чистого азометана в среде азота был получен также чистый азот из смеси сернокислого аммония и азотистокислого натрия. От следов кислорода азот очищался пропусканием через колонку с медными стружками, находившимися в аммиачном растворе NH_4Cl.

Перед каждым опытом готовилась реакционная смесь в специальном смесителе с нужным соотношением реактантов, давления которых измерялись при помощи U-образного манометра и манометра Мак-Леода. Продолжительность опытов равнялась 10 мин.

Опыты по инициированию крекинга этана добавками азометана проводились при 368° С и начальном давлении реагирующей смеси $p_0 = 20$ *мм* рт. ст. При 368° С чистый этан совершенно не распадается. Относительная концентрация азометана γ изменялась в опытах в пределах 1,5—10,5%. Результаты опытов приведены в табл. 1 и рис. 2 и 3.

Процент распада растет с возрастанием γ и стремится в каждом отдельном опыте к предельному значению. При малых добавках азометана процент распада линейно зависит от относительной концентрации азометана.

С ростом γ прямая пропорциональность нарушается и кривая процента распада в зависимости от γ несколько загибается к оси абсцисс. Качественно кривые распада рис. 2 указывают на инициирование, и трудно представить, чтобы прирост давления был обусловлен в основном распадом самого азометана. Однако для количественного решения вопроса

Таблица 1

Процент распада этана с добавками азометана при 368° С

γ \ t, мин.	0,25	0,5	0,75	1	1,5	2	3	5	7	10
1,5	0,07	0,148	—	0,26	—	0,4	0,52	0,67	0,85	0,96
3,0	0,26	0,37	0,48	0,59	—	0,89	1,07	1,3	1,44	1,59
5,0	0,296	0,48	0,67	0,81	1,04	1,26	1,52	2,0	2,4	2,63
6,8	0,52	0,78	1,04	1,22	1,52	1,78	2,18	2,63	2,92	3,18
10,5	0,425	0,78	1,26	1,44	1,85	2,3	2,81	3,4	4,0	4,55

о том, имеется ли инициирование, необходимо оценить прирост давления, вызванный распадом азометана.

Опыты по распаду азометана с целью введения поправок на его собственный распад казалось более целесообразным проводить с теми же парциальными давлениями добавок, какие брались и в опытах с этаном, но при постоянном общем давлении ($p_0 = 20$ *мм* рт. ст.). Поэтому в качестве среды, дополняющей давление до 20 *мм* (измерялось по U-образному манометру), избирался нейтральный газ — азот.

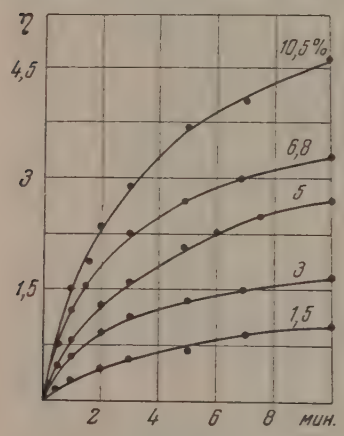


Рис. 2

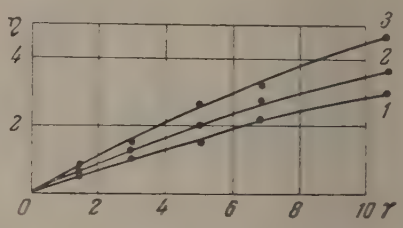


Рис. 3

Рис. 2. Распад этана с добавкой азометана при 368°С и давлении смеси 20 *мм* рт. ст.

Рис. 3. Зависимость процента распада η от относительной концентрации азометана γ при 368°С. *1—3* мин.; *2*—5 мин.; *3*—10 мин.

Результаты опытов по распаду азометана в азоте при той же температуре и концентрациях, использованных в опытах с этаном, приведены в табл. 2 и дают нам верхнюю границу прироста давления, обусловленного распадом азометана, так как в смесях с этаном скорость распада азометана замедляется благодаря тому, что метил-радикалы перехватываются этаном.

Таблица 2

Процент распада азометана в азоте при 368° С и 20 *мм* рт. ст.

$p_{азомет.}$ *мм* рт. ст. \ t, мин.	0,25	0,5	1	2	3	5	7	10
0,6	6,2	8,6	13,6	18,5	22,2	29,6	37,0	42,0
1,0	5,17	8,9	14,8	23,0	27,4	36,7	40,7	45,8
1,34	5,52	8,3	13,2	21,6	27,6	34,2	39,8	45,3
1,9	4,28	7,0	10,9	17,1	21,8	28,0	32,3	37,2

Сравнение табл. 1 и 2 показывает, что имеется слабое инициирование крекинга этана, соответствующее распаду на 1 %.

В основу последующих обсуждений положена работа А. Д. Степуховича [3]. Примем следующую схему инициирования этана в присутствии азометана:

$$CH_3N = NCH_3 \xrightarrow{k_1} \dot{C}H_3 + \dot{N} = NCH_3; \quad (1)$$

$$\dot{C}H_3 + C_2H_6 \xrightarrow{k_2} CH_4 + \dot{C}_2H_5; \quad (2)$$

$$\dot{C}_2H_5 \overset{k_3}{\rightleftarrows} C_2H_4 + H; \quad (3)$$

$$H + C_2H_6 \xrightarrow{k_4} H_2 + \dot{C}_2H_5; \quad (4)$$

$$\dot{C}H_3 + CH_3N = NCH_3 \xrightarrow{k_5} CH_4 + \dot{C}H_2N = NCH_3; \quad (5)$$

$$\dot{C}H_3 + \text{стенка} \xrightarrow{k_6} \text{адсорбат}; \quad (6)$$

$$\dot{C}_2H_5 + \text{стенка} \xrightarrow{k_7} \text{адсорбат}. \quad (7)$$

В этой схеме азометан выполняет двоякую роль: поставляет метил-радикалы в реакции инициирования (1) и перехватывает их в реакции (5) с образованием малоактивных радикалов. Предполагаем также, что на стенке гибнут не только $\dot{C}H_3$-, но и $\dot{C}_2H_5$-радикалы. Обозначим концентрации: $[C_2H_6] = y$, $[CH_3N = NCH_3] = x$, $[\dot{C}H_3] = R_1$, $[\dot{C}_2H_5] = R_2$, $[H] = R_3$. В момент $t = 0$: $[C_2H_6]_0 = y_0$ и $[CH_3N = NCH_3]_0 = x_0$.

Дифференциальные уравнения для скорости инициированного распада этана, инициатора и превращения радикалов имеют вид:

$$\begin{aligned}
&\frac{dy}{dt} = k_2R_1y - k_4R_3y; \quad -\frac{dx}{dt} = k_1x - k_5R_1x.\\
&\frac{dR_1}{dt} = k_1x - k_2R_1y - k_5R_1x - k_6R_1.\\
&\frac{dR_2}{dt} = k_2R_1y - k_3R_2 - k_4R_2y - k_7R_2.\\
&\frac{dR_3}{dt} = k_3R_2 - k_4R_3y.
\end{aligned} \quad (8)$$

Применяя метод Боденштейна, получаем следующие выражения для концентраций радикалов:

$$R_1 = \frac{k_1x}{k_2y - k_5x - k_6}; \quad R_2 = \frac{k_1k_2yx}{k_3 \cdot k_2y - k_5x - k_6}; \quad R_3 = \frac{k_1 \cdot k_2k_3x}{k_4k_3 \cdot k_2y - k_5x - k_6}. \quad (9)$$

Для скорости инициированного распада после подстановки (9) имеем

$$-\frac{dy}{dt} = \frac{k_1k_2 \cdot k_4 - k_3 \cdot xy}{k_3 \cdot k_2y + k_5x + k_6} \quad (10)$$

и для скорости изменения инициирующей добавки

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{k_1x(k_2y + 2k_5x + k_6)}{k_2y - k_5x - k_6}. \quad (11)$$

Поскольку y мало изменяется со временем, можно принять $y = y_0$. При этом допущении уравнение (11) можно проинтегрировать, и в результате интеграции получаем соотношение:

$$\left(\frac{2k_5x + k_2y_0 - k_6}{2k_5x_0 + k_2y_0 + k_6}\right)^{1/2} \frac{x}{x_0} = e^{-k_1t}. \quad (12)$$

Оценка бимолекулярных констант k_2 и k_5 показывает, что они одинакового порядка. Действительно, отношение констант равно

$$\frac{k_5}{k_2} = \frac{s_5 z_5 e^{-E_5/RT}}{s_2 z_2 e^{-E_2/RT}} \approx \frac{s_5}{s_2} e^{(E_2 - E_5)/RT},$$

так как $z_5 \approx z_2$.

Приняв для E_2 величину 10,4 *ккал* [10] и $E_5 = 7{,}6$ *ккал* [11], а для стерических факторов $S_2 = 6 \cdot 10^{-4}$ [10] и S_5 найденную нами величину при 368° С $2 \cdot 10^{-4}$ [2], получаем, что

$$\frac{k_5}{k_2} \approx 2{,}9\,.$$

При малых концентрациях азометана по сравнению с концентрацией углеводорода, что как-раз имеет место в наших опытах, можно принять, что $k_2 y_0 + k_6 \gg 2\, k_5 x_0$. Поэтому в первом приближении (12) для распада инициатора выражает мономолекулярный характер реакции

$$x = x_0 e^{-k_1 t} \qquad (13)$$

в согласии с ранее полученными результатами [3].

Подставляя (13) в (10), для скорости изменения углеводорода получаем уравнение

$$-\frac{dy}{dt} = \frac{k_1 k_2 (k_3 + k_7)\, x_0 e^{-k_1 t} \cdot y}{k_7 (k_2 y + k_5 x_0 e^{-k_1 t} + k_6)}; \qquad (14)$$

С другой стороны, если мы сразу пренебрежем в (14) величиной k_5 по сравнению с величиной $k_2 y + k_6$, что означает пренебрежение обрывом цепи на молекулах инициатора, то в результате интегрирования получаем

$$k_2 \Delta y + k_6 \ln \frac{y_0}{y} = k_2 \left(1 + \frac{k_3}{k_7}\right) x_0 (1 - e^{-k_1 t}). \qquad (15)$$

Разлагаем $\ln \frac{y_0}{y} = \ln \left(1 + \frac{\Delta y}{y}\right)$ в ряд, и так как $\Delta y / y$ — безусловно малая величина, то ограничиваемся первым членом разложения. После преобразований (15) примет вид:

$$\eta \left(1 + \frac{K_6}{K_2} \frac{1}{y}\right) = \gamma \left(1 + \frac{K_3}{K_7}\right) (1 - e^{-k_1 t}). \qquad (16)$$

С увеличением времени процент распада будет несколько уменьшаться по сравнению с изменением по закону $(1 - e^{-k_1 t})$.

При малых добавках, когда y изменяется слабо, имеем линейную зависимость между η и γ. При больших добавках прямая будет слегка загибаться, что хорошо иллюстрируется опытными кривыми рис. 3.

Вес чистого инициирования, зависящего от скорости третьей реакции, определяется отношением $(k_3/k_7)/1 + (k_3/k_7)$ и по ориентировочным подсчетам ($k_7 \approx k_6$) составляет около 0,1 от общего прироста процента распада. Все это доказывает, что азометан инициирует распад этана в некоторой степени. К сожалению, отсутствие точных значений некоторых параметров, необходимых для оценки констант k_6 и k_7, помешало нам провести более точное количественное сопоставление теории с опытом.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что азометан инициирует крекинг этана при 368° С, но слабее, чем в случае других углеводородов.

2. Эффект инициирующего действия добавки зависит от скорости распада. С увеличением скорости распада инициатора эффект действия

инициатора может уменьшаться. В старых работах имела место слишком большая скорость распада инициаторов, не позволившая отчетливо выделить инициирование.

3. Дан механизм инициирования этана и показано, что более слабое действие инициатора обусловлено меньшей скоростью реакции развития цепи и смещением равновесия реакции $C_2H_5 \rightleftarrows C_2H_4 + H$ при низких температурах влево.

4. Показано, что количественно предложенный механизм инициирования позволяет объяснить особенности опытных кривых инициированного распада.

5. Показано, что общая теория инициированного крекинга парафиновых углеводородов, развиваемая А. Д. Степуховичем, может быть распространена на инициированный крекинг этана.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила
30.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Степухович, ДАН, 90, 213, 1953.
2. А. Д. Степухович и В. В. Татаринцев, ДАН, 99, 1049, 1954.
3. А. Д. Степухович, Журн. физ. химии, 30, 556, 1956.
4. D. V. Sickmana. O. K. Rice, Journ. Chem. Phys., 4, 608, 1936.
5. L. Echols a. R. Pease, Journ. Amer. Chem. Soc., 58, 1317, 1936.
6. А. В. Фрост, Журн. физ. химии, 8, 290, 1936.
7. E. W. R. Steacie, Atomic a. free radical react., N.Y., 4, 1946.
8. А. Д. Степухович, Журн. физ. химии, 28, 12, 208, 1954.
9. Л. С. Кассель, Кинетика гомогенных газовых реакций, ОНТИ, 1937.
10. A. F. Trotman-Dickenson, J. R. Birchard, E. W. R. Steacie, Journ. Chem. Phys., 19, 2, 163, 1951.
11. M. H. Jones a. E. W. R. Steacie, Journ. Chem. Phys., 21, 1019, 1953.

О ВЛИЯНИИ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ОДНОГО ИЗ КОМПОНЕНТОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРА

Ю. М. Малинский

Одним из подходов к разрешению проблемы создания высокополимерных материалов с комплексом наперед заданных свойств является широко применяемый метод сополимеризации. Однако обширная литература, посвященная исследованию свойств сополимеров, за очень редким исключением, относится к сополимерам, в составе которых не менее 5—10% одного из компонентов.

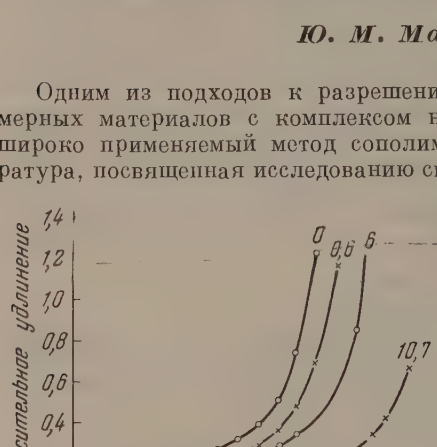


Рис. 1. Температурная зависимость деформации полистирола и сополимеров стирол — метакриловая кислота (цифры у кривых на рис. 1—4 обозначают содержание звеньев метакриловой кислоты или акрилонитрила в молярных процентах)

Исследование зависимости свойств сополимера от его состава при малом содержании одного из компонентов, представляя интерес с точки зрения модификации свойств полимера, одновременно должно пролить свет также и на важный вопрос о влиянии на поведение полимера небольших количеств примесей, химически с ним связанных. Наиболее интересных результатов можно ожидать от исследований сополимеров, в молекуле которых среди большого числа неполярных звеньев более или менее редко расположены полярные звенья, обеспечивающие возможность значительного межмолекулярного взаимодействия.

В качестве неполярного компонента нами был избран стирол, полярным компонентом в одной серии опытов — метакриловая кислота, в другой серии — акрилонитрил.

Для полимеризации в кварцевую ампулу помещали навески очищенных мономеров (стирол применяли свежеперегнанный в токе азота). Смесь мономеров тщательно обезгаживалась неоднократным (3—4 раза) попеременным замораживанием и оттаиванием в высоком вакууме, после чего ампулу отпаивали и помещали в водяной термостат, сделанный из стекла типа пирекс. Ампула со смесью мономеров подвергалась действию видимого и ультрафиолетового света (источник — лампа ПРК-2) при температуре 50°. Полимеризация доводилась до глубины 3—5%. Полимер высаживали и очищали переосаждением. Образцы для испытаний вырезали фигурным ножом из пленки, полученной медленной сушкой бензольного раствора полимера, налитого в цилиндр, дном которого являлся туго натянутый целлофан. Окончательную сушку образцов производили в высоком вакууме при температуре 110—120°.

Состав сополимеров рассчитывали по уравнению дифференциального состава [1], используя имеющиеся в литературе данные о величинах констант сополимеризации [2, 3].

В таблице приведены данные о молекулярных весах* исследованных полимеров.

Кривые зависимости деформации образца от температуры при кратковременном (15 сек.) действии постоянной растягивающей нагрузки

* Молекулярные веса определены Н. В. Маклецовой, за что выражаю ей искреннюю благодарность.

($\sigma_{усл}$=10 *г/мм*²)* и кривые зависимости деформации от времени при постоянной температуре и неизменном усилии растяжения ($\sigma_{усл}$ = 15 *г/мм*²) мы снимали при помощи универсального деформометра [4].

Состав полимера, мол. %	$\overline{M}_{светорасс.}$
Стирол+акрилонитрил	
100 —	270000
99,4+ 0,6	294000
98,8+ 1,2	555000
93,6+ 6,4	585000
89,8+10,2	500000
Стирол+метакриловая кислота	
99,4+ 0,6	255000
94,0+ 6,0	312000
89,3+10,7	390000

На рис. 1 изображена серия кривых температурной зависимости деформации сополимеров стирол—метакриловая кислота, на рис. 2—сополимеров стирол — акрилонитрил.

Из этих рисунков видно, что введение в макромолекулу полистирола небольшого числа полярных звеньев, способных к созданию сравнительно прочных межмолекулярных связей, лишь незначительно повышает температуру стеклования (t_c) полимера. Этот факт опровергает гипотезу о кристаллизации полистирола [5]. Если бы высокая температура размягчения полистирола была обусловлена кристаллизацией его молекулы, то введение в молекулу полистирола посторонних звеньев, приводящее

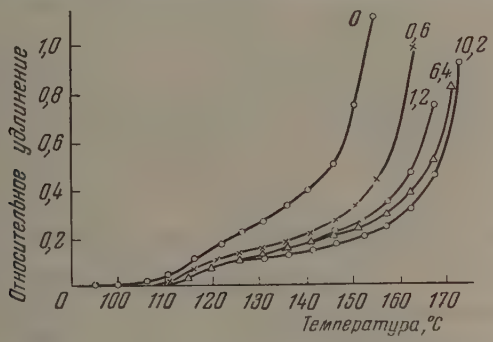


Рис. 2. Температурная зависимость деформации полистирола и сополимеров стирол — акрилонитрил

к нарушению дальнего порядка, вызвало бы снижение этой температуры даже в том случае, когда посторонние звенья увеличивают межмолекулярное притяжение.

Кривые развития изотермической деформации полистирола и сополимеров во времени при постоянной силе, действующей на образец, и температуре, превышающей температуру стеклования на 20°, приведены на рис. 3 и 4. Эти рисунки показывают, что введение полярных групп в молекулу полимера и дальнейшее увеличение содержания полярных звеньев сильно замедляют скорость деформации.

Установленные нами низкая чувствительность температуры стеклования полимера и высокая чувствительность его скорости деформации (в высокоэластичном состоянии) к введению в макромолекулу малого количества полярных звеньев могут быть объяснены следующим образом. Редко расположенные полярные звенья создают в пространственной структуре полимера узлы повышенной (по сравнению с основной массой) прочности. Гибкость тех значительных участков макромолекулы, которые находятся между такими узлами, практически не отличается от гибкости макромолекулы чистого полимера. Поэтому деформируемость сополимеров

* $\sigma_{усл}$— напряжение в образце, рассчитанное на его начальное сечение.

при сравнительно малых величинах деформации (менее 10%), связанная с перемещением небольших участков макромолекулы, близка к деформируемости чистого полимера, а t_c сополимеров мало отличается от t_c полимера. При деформациях, величина которых значительна (свыше, например, 50%), перемещаться должны большие участки молекул; наличие узлов, прочность которых невелика, затормаживает перемещение.

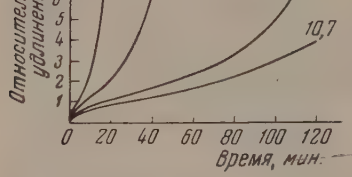


Рис. 3

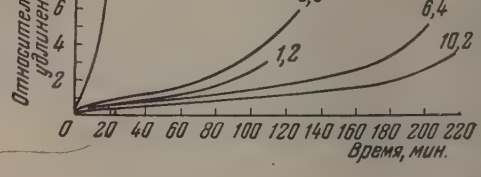


Рис. 4

Рис. 3. Изотермическая деформация полистирола и сополимеров стирол — метакриловая кислота при $t = t_c + 20°$

Рис. 4. Изотермическая деформация полистирола и сополимеров стирол — акрилонитрил при $t = t_c + 20°$

В заключение автор выражает глубокую благодарность В. А. Каргину за предложенное направление исследования и участие в обсуждении результатов работы.

ВЫВОДЫ

1. Исследован ряд сополимеров стирола с метакриловой кислотой и с акрилонитрилом.

2. Установлено, что наличие небольшого числа полярных звеньев, распределенных вдоль цепной макромолекулы, незначительно повышает температуру стеклования полимера и сильно уменьшает скорость его высокоэластической деформации.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
13.VI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. F. R. Mayo a. F. M. Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
2. R. G. Fordyce a. E. C. Chapin, Journ. Amer. Chem. Soc., 69, 581, 1947.
3. E. C. Chapin, G. E. Hama. C. L. Mills, Journ. Polym. Sci., 4, 597, 1949.
4. Ю. М. Малинский и Г. Л. Слонимский, Зав. лабор., 22, № 9, 1956.
5. В. А. Каргин и Ю. М. Малинский, ДАН, 72, 915, 1950.

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРА НА ГЛАДКОМ Pt ЭЛЕКТРОДЕ

I. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ Cl'- и ClO_3'-ИОНОВ МЕТОДОМ АНОДНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ

Е. И. Яковлева, К. И. Розенталь и Т. С. Филиппов

До настоящего времени не существует единой общепризнанной точки зрения о механизме анодного образования кислородных соединений хлора.

Рядом авторов были сделаны попытки представить схемы электрохимического образования хлоратов [1], хлорной кислоты и ее солей [2] на основании изучения материальных балансов анодных продуктов электролиза в различных условиях. Однако эти схемы не в состоянии дать однозначное объяснение накопленного экспериментального материала [3, 4]. Кроме того, в них совершенно не учитывается возможное влияние состояния поверхности Pt электрода на механизм электрохимических процессов, протекающих при высоких анодных потенциалах.

Как показали работы последних лет [5,6], в реакциях электрохимического окисления, протекающих с изменением содержания кислорода в окисляемом ионе, может принимать участие кислород, адсорбированный на аноднополяризованной поверхности платины. Последнее обстоятельство существенным образом должно влиять на механизм и кинетику этих процессов.

В наших исследованиях для изучения кинетики электрохимического образования кислородных соединений хлора был применен метод анодной полярографии с вращающимся Pt микроэлектродом [7]. Впервые полярографическая волна окисления хлор-ионов на Pt электроде была получена в работе Е. М. Скобеца и др. [8], которые использовали этот метод для аналитических целей.

Японские авторы [9] сделали попытку применить данный метод для изучения механизма анодного окисления ClO'_3-ионов в процессе электролитического получения перхлоратов, однако им не удалось снять полярографическую волну окисления хлората.

В настоящей работе приводятся результаты исследования процессов анодного окисления Cl'-, ClO'-, ClO'_2- и ClO'_3-ионов на Pt электроде и высказываются некоторые предположения о их механизме.

Прибор, применявшийся нами при автоматическом снятии кривых сила тока — потенциал на полярографе Гейровского, описан в работе К. И. Розенталь и В. И. Веселовского [7].

Поляризуемый электрод представлял собой гладкую платиновую проволоку длиною 8 *мм* и диаметром 0,5 *мм*, которая перед опытом очищалась травлением в горячей царской водке и промыванием в дважды перегнанной воде. Катодом и одновременно электродом сравнения служил нормальный водородный электрод. Все опыты проводились в атмосфере азота. Полярографические кривые снимались на вращающемся электроде, скорость вращения которого поддерживалась постоянной, равной 1000 *об/мин*.

В качестве индиферентных электролитов применялись растворы кислот H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$ и их солей с различной концентрацией H^+-ионов. Все растворы приготовлялись из трижды перегнанных кислот и перекристаллизованных солей.

РЕАКЦИЯ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ХЛОР-ИОНА

На рис. 1 приведены анодные полярограммы, снятые в растворе $0{,}1N$ H_2SO_4 + $0{,}9N$ Na_2SO_4 (кривая *1*), содержащем $5\cdot10^{-3}N$ HCl (кривая *2*) и $1\cdot10^{-2}N$ HCl (кривая *3*). Как видно из рис. 1, на кривых *2*, *3* имеется четкая полярографическая волна окисления Cl' с небольшой горизонтальной площадкой предельного тока и потенциалом полуволны,

равным 1,65V*. Найдена линейная зависимость между величиной i_d и концентрацией HCl в растворе в интервале концентраций $2\cdot10^{-2}$ — $1{,}25\cdot10^{-3}N$ с точностью до 2—3%.

Как показали наши опыты, величина i_d зависит не только от условий диффузии и концентрации хлор-ионов в растворе, но и от состояния поверхности Pt анода. Максимальные воспроизводимые предельные токи получаются в том случае, когда поверхность электрода предварительно активирована быстрой многократной (6—8 раз) поляризацией электрода от высоких анодных потенциалов 1,5 до 0,3V (рис. 2)**.

Рис. 1. Анодные полярограммы, полученные в растворах: *1* — 0,1 N H_2SO_4 + 0,9 N Na_2SO_4; *2* — $5\cdot10^{-3}$ N HCl + 0,1 N H_2SO_4 + 0,9 N Na_2SO_4; *3* — $1\cdot10^{-2}$ N HCl + 0,1 N H_2SO_4 + + 0,9 N Na_2SO_4

Существенно влияет на характеристики изучаемого процесса скорость изменения потенциала Pt электрода. На рис. 3 приведены полярограммы, снятые в растворе 0,1 N H_2SO_4 + 0,9N Na_2SO_4 + $5\cdot10^{-3}N$ HCl при различных скоростях изменения потенциала: 4 mV/сек. (кривая *1*), 8 mV/сек. (кривая *2*) и 32 mV/сек. (кривая *3*). С увеличением скорости поляризации электрода наблюдается рост предельного тока на ~20%. Нами было исследовано влияние природы аниона фона и pH электролита на процесс анодного окисления Cl′-иона при малых концентрациях его в растворе ($5\cdot10^{-3}N$ HCl). Как показали результаты измерений (таблица), природа аниона фона не влияет на величину $E_{1/2}$ как в кислых, так и в нейтральных растворах. Однако значение предельного тока в кислых растворах уменьшается в ряду $i_{d_{ClO_4'}} > i_{d_{SO_4''}} > i_{d_{NO_3'}}$. Резкое уменьшение величины i_d в 0,1N HNO_3, повидимому, объясняется частичным химическим окислением Cl′-иона азотной кислотой. Это подтверждается тем, что в растворах HNO_3 не было получено прямой пропорциональной зависимости между i_d и концентрацией Cl′, в растворе.

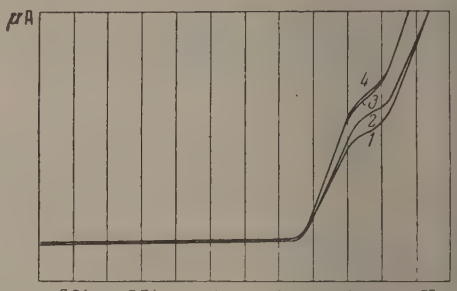


Рис. 2. Анодные полярограммы, полученные в растворе $1\cdot10^{-2}N$ HCl + 0,1 N H_2SO_4 + 0,9 N Na_2SO_4; *1*, *2* — без предварительной активации электрода: *3*, *4* — с предварительной шестикратной активацией электрода

На рис. 4 приведены кривые зависимости $E_{1/2}$, i_d и наклона прямой $E - \lg(i_d - i)/i$*** хлорной волны от концентрации H^+ в растворе. Все вышеуказанные величины значительно меньше в нейтральных растворах, чем в кислых. С ростом концентрации H^+ от 0 до 0,2N они заметно увеличиваются, достигая максимальных значений при концентрации H^+, равной

* В работе все потенциалы отнесены к нормальному водородному электроду.
** На рис. 2 значения потенциалов ошибочно увеличены на 0,2 V.
*** Наклон волны определяется по уравнению Гейровского $E_{d\cdot e} = E_{1/2} - 0{,}059\, n \cdot \lg(i_d - i)/i$, которое в первом приближении применимо для Pt электрода.

Влияния природы аниона фона па полярографические характеристики окисления Cl′-иона в растворах с концентрацией хлор-ионов, равной $5 \cdot 10^{-3} N$

Фон	i_d μA	Потенциалы в вольтах		
		$E_{нач.волны}$	$E_{1/2}$	$E_{выд.\ O_2}$
0,1 N H_2SO_4 + 0,9N Na_2SO_4	32,5	1,55	1,65	1,93
0,1N $HClO_4$ + 0,9N $NaClO_4$	45,5	1,50	1,61	1,90
0,1N HNO_3 + 0,9N $NaNO_3$	17,9	1,55	1,62	1,90
1N Na_2SO_4	12,5	1,50	1,57	1,73
1N $NaClO_4$	11,6	1,48	1,55	1,75
1N $NaNO_3$	11,9	1,50	1,57	1,75

0,2N. Начиная от 0,2N и выше i_d и наклон волны практически не зависят от pH раствора (рис.4, кривые *1*, *2*), однако $E_{1/2}$ несколько уменьшается до постоянной величины 1,61V в 0,6N H_2SO_4 (кривая *3*). Таким образом

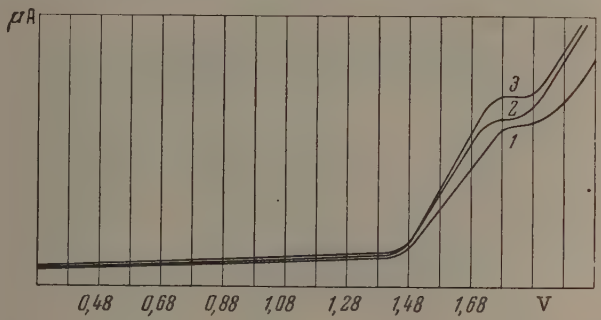


Рис. 3. Анодные полярограммы, полученные в растворе $5 \cdot 10^{-3}$ N HCl+0,1 N H_2SO_4+0,9 N Na_2SO_4 при различных скоростях изменения потенциала: *1* — $\Delta V/\Delta t$ = 4 mV/сек.; *2* — $\Delta V/\Delta t$ = = 8 mV/сек; *3* — $\Delta V/\Delta t$ = 32 mV/сек.

па кривых рис. 4 имеются две ярко выраженные области зависимости полярографических характеристик анодного окисления Cl′ от pH раствора, что свидетельствует об изменении механизма процесса при переходе от слабо- к сильнокислым растворам.

В работе также было изучено влияние концентрации Cl′-ионов на исследуемый процесс. На рис. 5 приведены кривые анодной поляризации Pt электрода в растворах, содержащих от $5 \cdot 10^{-3}$ до 1N HCl. Как видно из рисунка, потенциал, соответствующий началу окисления хлор-иона, зависит от концентрации HCl в растворе. С увеличением концентрации последней рассматриваемый потенциал сдвигается в катодную сторону от 1,55 до 1,38 V. В концентрированных растворах HCl при потенциале 1,2V наступает заметное растворение платины (рис. 6, кривые *2*, *3*). На полярограмме, снятой в растворе 6,8N HCl (рис. 6, кривая *3*), имеется волна характерной формы с $E_{1/2}$ = 0,8V и максимальным током 22 μA, значение которого не зависит от скорости вращения электрода, но зависит от состояния его поверхности (активации и скорости изменения потенциала). Повидимому, появление ее связано с адсорбцией Cl′-ионов на поверхности Pt электрода с образованием соединений типа $PtCl''_4$, $PtCl''_6$ [10].

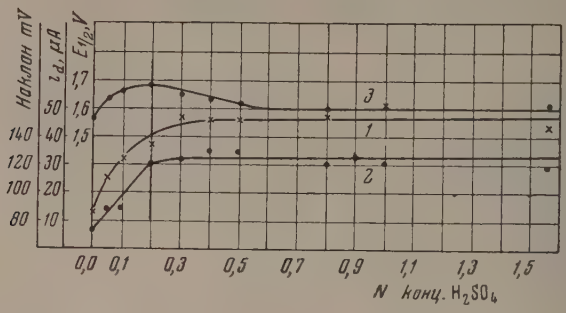


Рис. 4. Кривые зависимости $E_{1/2}$ (кривая *1*), i_d (кривая *2*) и наклона прямой $E = \lg\frac{i_d - i}{i}$ (кривая *3*) хлорной волны от концентрации H^+, полученные в растворе 1 N Na_2SO_4 + + $5 \cdot 10^{-3}$ N NaCl

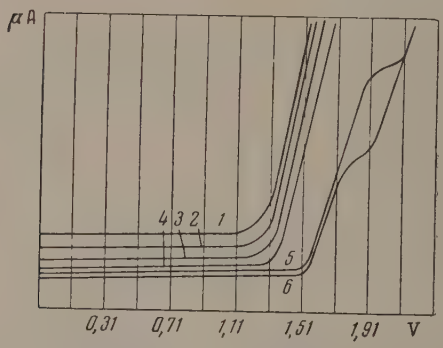


Рис. 5. Кривые анодной поляризации Pt электрода, снятые в растворах HCl различной концентрации: *1* — 1 N HCl; *2* — 0,5 N HCl + 0,5 N $HClO_4$; *3* — — 0,25 N HCl + 0,75 N $HClO_4$; *4* — 0,12 N HCl + + 0,9 N $HClO_4$; *5* — $1 \cdot 10^{-2}$ N HCl + 1 N $HClO_4$; *6* — $5 \cdot 10^{-3}$ N HCl + 1 N $HClO_4$

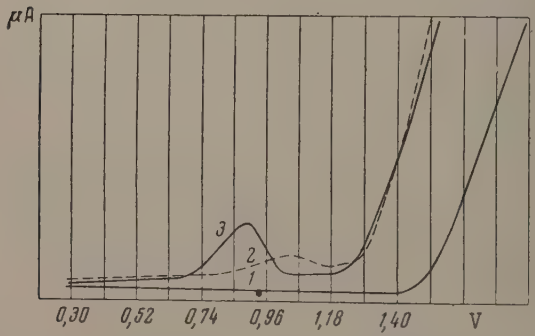


Рис. 6. Анодные полярограммы, полученные в растворах: *1* — 1 N HCl; *2* — 3, 4 N HCl; *3* — 6,8 N HCl

РЕАКЦИЯ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ХЛОР-ИОНОВ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ ClO′ и ClO_2'

На рис. 7 приведены анодные полярограммы окисления гипохлорита и хлорита калия в растворах $8{,}8\cdot10^{-3}N$ KClO + $1N$ NaCl (кривая *1*) и $2{,}4\cdot10^{-3}N$ $KClO_2$ + $1N$ NaCl (кривая *2*). Указанные полярограммы имеют хорошо выраженные волны с $E_{1/2}$, равными в случае окисления ClO′ ~ 0,41V и ClO_2' ~ 1,07V. Аналогичные кривые были получены

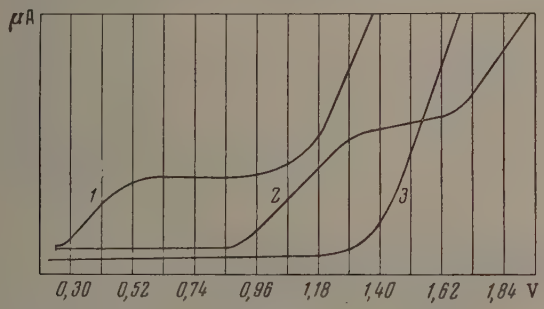


Рис. 7. Анодные полярограммы, полученные в растворах: *1* — $8{,}8\cdot10^{-3}$ N KClO + 1 N NaCl; *2* — $2{,}4\cdot10^{-3}$ N $KClO_2$ + 1 N NaCl; *3* — 1 N NaCl

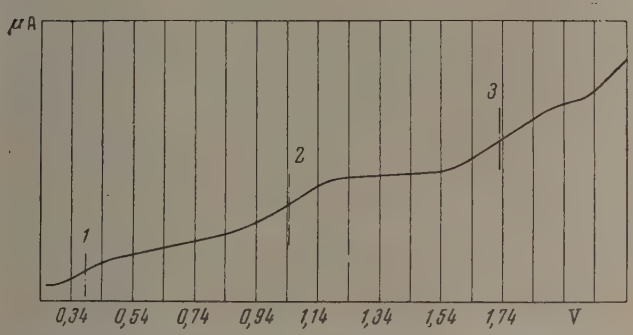


Рис. 8. Анодная полярограмма, полученная в растворе 0,01 N H_2SO_4 + 1 N Na_2SO_4, содержащем: *1* — $5\cdot10^{-3}$ N KCl; *2* — $3{,}4\cdot10^{-3}$ N KClO и *3* — $1\cdot10^{-3}$ N $KClO_2$

в фоне $0{,}01N$ H_2SO_4 + $1N$ Na_2SO_4. Найдена линейная зависимость между величинами предельных токов и концентрацией ClO′ и ClO_2' в растворе в интервале концентрацией 10^{-2} — 10^{-4} N с точностью до 2—3%.

На рис. 8 представлена $I-E$ кривая, снятая, в растворе $0{,}01N$ H_2SO_4+ $1N$ Na_2SO_4, содержащем $5\cdot10^{-3}N$ KCl, $3{,}4\cdot10^{-3}N$ KClO и $1\cdot10^{-3}N$ $KClO_2$. На кривой имеются три волны, характерные для каждого из окисляемых ионов, присутствующих в растворе*. Потенциал полуволны окисления Cl′-ионов в этом случае сдвинут в анодную сторону на 0,1 V и соответственно равен 1,75V.

---

* Механизм и кинетика анодного окисления ClO′- и ClO'_2 -ионов на Pt электроде будут разобраны в отдельном сообщении.

РЕАКЦИЯ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ClO_3'-ИОНОВ

Как показали наши опыты, анодное окисление ClO_3'-ионов на Pt электроде сильно зависит от pH раствора и концентрации фона. На анодных полярограммах, снятых в сильнокислых, нейтральных и щелочных растворах перхлората натрия, не обнаружено волны, соответствующей окислению ClO_3'-иона. Довольно ясная полярографическая волна анодного окисления ClO_3'-ионов была получена только в растворах $6N$ $NaClO_4$

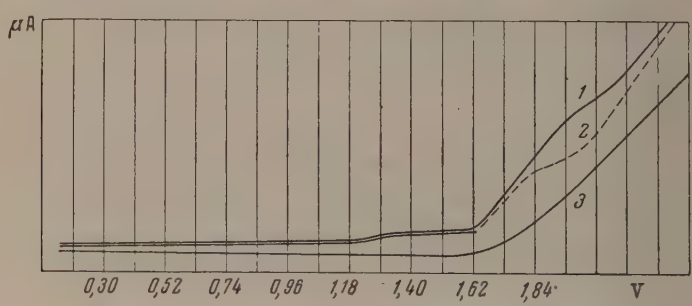


Рис. 9. Анодные полярограммы, снятые в растворе $6\ N$ $NaClO_4 + 4\cdot10^{-3}\ N\ HClO_4 + 1{,}2\cdot10^{-2}\ N\ KClO_3$: *1* — вращающийся электрод (1000 *об/мин*); *2* — стационарный электрод; *3* — $6\ N\ NaClO_4 + 4\cdot10^{-3}\ N\ HClO_4$

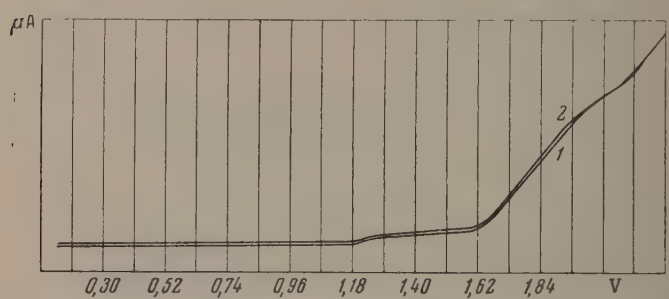


Рис. 10. Анодные полярограммы, снятые в растворе $0{,}2\ N$ $HClO_4 + 6\ N\ NaClO_4 + 1\cdot10^{-2}\ N\ KClO_3$: *1* — без активации электрода; *2* — с предварительной десятикратной активацией электрода

с концентрацией H^+ от 0,2 до $4\cdot10^{-3}N$. На рис. 9 приведены *I — E* кривые, снятые в растворе $6N\ NaClO_4 + 4\cdot10^{-3}N\ HClO_4$, содержащем $1{,}2\cdot10^{-2}N$ $NaClO_3$. Растворы предварительно были тщательно очищены от хлор-ионов.

Найдено, что в этих условиях $E_{1/2}$ окисления ClO_3'-ионов равен 1,72V. Предельный ток прямо пропорционален концентрации ClO_3'-ионов в растворе в интервале концентраций от $1{,}2\cdot10^{-2}$ до $2{,}5\cdot10^{-3}N$ с точностью до 4—5%. Однако абсолютные значения предельных токов сильно зависят от концентрации H^+-ионов в растворе. Так, при изменении концентрации H^+ от 0,2 до $4\cdot10^{-3}N$, i_d увеличивается от 12,8 до 19,6 μA при концентрации $NaClO_3$, равной $5\cdot10^{-3}N$.

Исследование влияния скорости изменения потенциала и состояния поверхности Pt электрода (предварительной активации) на величину предельного тока изучаемой реакции показало, что величина i_d не зависит от указанных факторов (рис. 10).

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ХЛОР-ИОНОВ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ HCl

Механизм реакции анодного окисления хлор-ионов на Pt электроде в значительной степени зависит от концентрации HCl в растворе.

При концентрации HCl от 1 до 0,1N на электроде преимущественно протекает процесс электрохимического образования молекулярного хлора, так как потенциал начала подъема тока на соответствующих I — E кривых равен нормальному окислительно-восстановительному потенциалу реакции $Cl' \rightleftarrows {}^1/_2\ Cl_2 + \bar{e}$ (1,36 V).

Появление полярографической волны с $E_{1/2} = 1{,}65$V на кривых анодной поляризации Pt электрода в разбавленных растворах HCl (10^{-2} — $10^{-3}N$) может быть объяснено процессом окисления Cl'-ионов до более высоких степеней валентности. Баланс продуктов электролиза, проведенного при постоянном потенциале 1,65V ($E_{1/2}$), показал, что в электролите в процессе электролиза происходит накопление $HClO_3$ и не образуются HClO и $HClO_4$. Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными другими авторами [11]. Таким образом было установлено, что продуктом электрохимической реакции, соответствующей полярографической волне с $E_{1/2} = 1{,}65$V, является хлорноватая кислота.

Целый ряд экспериментальных фактов, полученных в данной работе и в работе по изучению изменения состояния поверхности Pt электродов в процессе реакции методом переменного тока, дают возможность нам сделать некоторые заключения о механизме образования хлорноватой кислоты в этих условиях. Опыты показывают, что изученная реакция протекает с определенным перенапряжением (0,2V) в области потенциалов (1,5—1,7V), при которых происходит, как известно, адсорбция кислорода на Pt с образованием неустойчивых перекисных соединений, в результате чего на электроде появляется активный реакционноспособный кислород. Естественно предположить, что активный поверхностный кислород платины вступает в реакцию окисления хлор-ионов, имеющихся в растворе, если к тому же учесть, что эта реакция протекает с изменением содержания кислорода в окисляемом ионе. Исходя из этого предположения, механизм данной реакции в общем виде можно представить следующим образом.

При высоких анодных потенциалах происходит электрохимическая адсорбция кислорода на уже окисленной поверхности платины:

$$PtO_{адс} + n\,H_2O \rightarrow PtO\,[O]_{n\,адс} + 2n\,H^+ + 2ne^-. \qquad (1)$$

В процессе окисления хлор-иона с образованием ClO_3'-иона участвует кислород, электрохимически адсорбированный на платине:

$$PtO[O]_{n\,адс} + Cl' \rightarrow ClO_3' + PtO[O]_{n-1\,адс}. \qquad (2)$$

Аналогичный механизм для реакций анодного окисления HNO_2, H_2SO_3 и H_2O_2 на Pt электроде был предложен в работе К. И. Розенталь и В. И. Весловского [7]. В данном случае электрохимической реакцией, определяющей скорость процесса в целом, очевидно, является окисление хлор-ионов кислородом, электрохимически адсорбированном на платине. Косвенным подтверждением этого могут служить следующие экспериментальные данные: 1) Зависимость величины предельного тока реакции при постоянных условиях диффузии от состояния поверхности (активации) и скорости изменения потенциала Pt электрода. 2) Большая величина наклона прямой $E - \lg\frac{id-i}{i}$, характеризующая необратимость данной реакции и протекание ее не по чисто электронному механизму. 3) Изменение состояния поверхности Pt электрода, изученное методом переменного тока, в процессе протекания исследуемой реакции, указывающее на участие в ней поверхностных кислородных соединений платины.

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ClO_3'-ИОНОВ

Полярографическая волна окисления ClO_3'-ионов на Pt электроде, полученная на $I - E$ кривых снятых, в растворах с концентрацией H^+ от 0,2 до $4 \cdot 10^{-3}$ N, имеет $E_{1/2} = 1{,}72$V, значительно отличающийся от нормального окислительно-восстановительного потенциала реакции $ClO_3' + 2H_2O \rightleftarrows ClO_4' + 2H^+ + 2e^-$, равного 1,19V. Величина предельного тока не зависит от состояния поверхности (активации) и скорости изменения потенциала Pt электрода. Наклон прямой $E - \lg\frac{i_d - i}{i}$ равен 60—70 mV, что свидетельствует о протекании на электроде одноэлетронной реакции.

Приведенный экспериментальный материал дает возможность предположить, что окисление ClO_3' в ClO_4' происходит через разряд ионов ClO_3' с образованием радикалов ClO_3. Последние чрезвычайно реакционноспособны и в области потенциалов, близких к выделению кислорода, легко окисляются последним на поверхности электрода до ClO_4'-ионов.

В заключение выражаем благодарность проф. В. И. Веселовскому за постановку работы и помощь при обсуждении полученных результатов.

ВЫВОДЫ

1. Установлены полярографические характеристики анодного окисления хлор-ионов на Pt электроде, в зависимости от концентрации Cl'-ионов и pH раствора.

2. Найдено, что полярографическая волна окисления хлор-ионов в разбавленных растворах HCl с $E_{1/2} = 1{,}65$V соответствует процессу окисления Cl' в ClO_3'.

3. Показано влияние состояния поверхности и скорости изменения потенциала Pt электрода на величину предельного тока окисления Cl'-ионов в разбавленных растворах HCl.

4. Предложен возможный механизм процесса анодного окисления Cl', в котором в качестве реакции, определяющей скорость суммарного электрохимического процесса, принимается реакция окисления хлор-ионов кислородом, электрохимически адсорбированным на Pt.

5. Установлены полярографические характеристики анодного окисления ClO'-, ClO_2'- и ClO_3'-ионов на Pt электроде. Предложен механизм анодного окисления ClO_3' в ClO_4'-ионы.

6. Показана возможность применения метода анодной полярографии с вращающимся Pt электродом, для аналитического определения Cl'-ClO'-, ClO_2'- и ClO_3'-ионов в растворе.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
11.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Foerster, Trans. Electroch. Soc., 46, 23, 1924; A. Lewy, Chem. Ind 23, 99, 1938, 40, 31, 1938.
2. N. Knibbs a. Palfriman, Trans. Farad, Soc., 16, 402, 1921; W. Oechsli, Zs. Electrochem., 9, 807, 1903; C. Bennet a. L. Mack, Trans Electroch. Soc., 29, 323, 1916.
3. Т. С. Филиппов, Р. Д. Чаусовская, Труды Военно-хозяйственной Академии им. Молотова, 4, 117, 1941; 3, 37, 1940.
4. Т. С. Филиппов, Бюллетень Всесоюзного хим. общества им. Менделеева 25, 56, 1938.
5. Т. И. Борисова, В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 24, 1190, 1953
6. В. И. Гинзбург, В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 24, 366, 1950
7. К. И. Розенталь, В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 27, 1165, 1953
8. Е. М. Скобец, Н. Н. Атаманенко, В. Д. Рябоконь, Заводская лаборатория 8, 900, 1954.
9. Kiichiro, Sugino, a. Shigeru Aoyagi, Bull. Chem. Soc. of Japan 26, 185, 1953.
10. В. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 14, 357, 1940; 18, 131, 1944.
11. К. Г. Ильин, Д. П. Семченко, Труды Новочерк. политехн. ин-та им Орджоникидзе, 19, 95, 1948.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О КОНКУРИРУЮЩИХ РЕАКЦИЯХ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ УЧАСТИИ ИЗОМЕРНЫХ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ

В. В. Воеводский и М. И. Кабачник

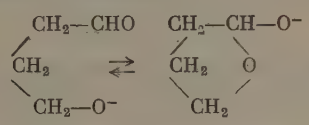
Многие химические реакции протекают с промежуточным образованием активных частиц — радикалов и ионов. В некоторых случаях в одной и той же реакции могут возникнуть изомерные активные частицы, взаимно превращающиеся друг в друга. Так, например, есть основания полагать, что в процессе термического распада бромистого н-пропила образуются радикалы:

$$CH_3CH_2\dot{C}HBr \text{ и } CH_3\dot{C}HCH_2Br.$$

Обратимая изомеризация их происходит при взаимодействии с исходной молекулой бромистого пропила:

$$CH_3CH_2\dot{C}HBr + CH_3CH_2CH_2Br \rightleftarrows CH_3CH_2CH_2Br + CH_3\dot{C}HCH_2Br.$$

Примерами реакций взаимной изомеризации ионов могут служить все случаи кольчато-цепной прототропной таутомерии, которая осуществляется путем взаимного превращения изомерных анионов, таких как



В первом из приведенных примеров можно предвидеть, на основании чисто структурных соображений, что конечный продукт распада — пропилен — может образоваться только из радикала $CH_3\dot{C}HCH_2Br$.

Если рассмотреть, однако, возможные пути образования пропилена при крекинге такого соединения, как пропан, то нетрудно убедиться, что в этом случае C_3H_6 может получаться при распаде двух различных пропильных радикалов — $CH_3\dot{C}HCH_3$ и $CH_3CH_2\dot{C}H_2$:

$$\dot{H} + C_3H_8 \rightarrow H_2 + \text{изо-}\dot{C}_3H_7;$$

$$\text{изо-}\dot{C}_3H_7 + C_3H_8 \rightleftarrows C_3H_8 + \text{н-}\dot{C}H_7;$$

$$\text{изо-}\dot{C}_3H_7 \rightarrow C_3H_6 + \dot{H};$$

$$\text{н-}\dot{C}_3H_7 \rightarrow C_3H_6 + \dot{H}.$$

Для этого случая, так же как и для рассмотренной выше ионной реакции и для многих других процессов, в ходе которых образуются взаимно превращающиеся активные частицы, в настоящее время отсутствуют общие положения, позволяющие предсказывать направление реакции.

В нашей статье делается попытка подойти к решению этого вопроса при определенных упрощающих предположениях.

Начнем рассмотрение с анализа вопроса об относительных скоростях присоединения атома водорода к двум изомерным радикалам R и R′, отличающимся местом нахождения свободной валентности и находящимся в равновесии. Пусть донором водорода является молекула AH. Схема процесса может быть выражена тремя элементарными реакциями:

$$\dot{R}(+M) \underset{k'_0}{\overset{k_0}{\rightleftarrows}} \dot{R}(+M) \quad \text{(взаимное превращение радикалов, в некоторых случаях при участии частицы M).} \qquad (1)$$

$$\left.\begin{aligned} \dot{R} + AH &\xrightarrow{k_1} RH + \dot{A}_1 \\ \dot{R}' + AH &\xrightarrow{k_2} RH + \dot{A}_1 \end{aligned}\right\} \text{(реакции образования конечных продуктов).} \qquad \begin{aligned}(2)\\(3)\end{aligned}$$

Кривые изменения потенциальной энергии для этого случая изображены на рис. 1. Здесь разность теплот образования радикалов $\dot{R}$ и $\dot{R}'$ равна Q, q_1 и q_2 — соответственно, теплоты реакций (2) и (3), ε_1 и ε_2 — их энергии активации.

Отношение скоростей образования RH по реакциям (2) и (3) равно

$$w_1/w_2 = k_1(\dot{R}')/k_2(\dot{R}').$$

Если равновесие (1) не нарушается за счет реакций (2) и (3), то

$$(\dot{R})/(\dot{R}') \approx k_0'/k_0.$$

Если положить, далее, что энтропийный множитель в константе изомерного равновесия близок к единице (во всяком случае он лежит в пределах 0,1—10), то можно написать*:

$$(\dot{R})/(\dot{R}') \approx e^{-Q/RT}$$

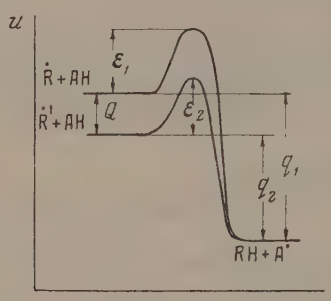


Рис. 1

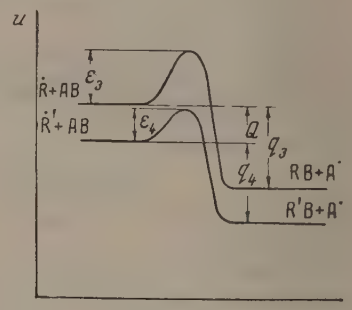


Рис. 2

и, следовательно,

$$w_1/w_2 \approx (k_1/k_2)\, e^{-Q/RT}.$$

Для оценки отношения k_1/k_2 воспользуемся известным соотношением Поляньи между энергией активации и тепловым эффектом однотипных радикальных реакций, записав его в виде:

$$\varepsilon = A - \alpha q,$$

где ε и q — соответственно энергия активации и тепловой эффект, а A и α — постоянные, причем α колеблется для реакций различных типов в пределах от 0,25 до 0,40.

Тогда

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = A - \alpha q_1 - (A - \alpha q_2) = \alpha(q_2 - q_1) = -\alpha Q.$$

Полагая, что стерические факторы реакций (2) и (3) близки (это приближенное предположение является не менее законным, чем предыдущее), можно написать

$$w_1/w_2 \approx e^{-(\varepsilon_1-\varepsilon_2)/RT} e^{-Q/RT} = e^{-(1-\alpha)Q/RT}.$$

Поскольку по условию $Q > 0$, а $\alpha < 1$, то

$$w_1/w_2 \ll 1.$$

Это означает, что при наличии равновесия между изомерными радикалами R и R образование молекулы RH будет идти преимущественно при участии радикала R', энергия образования которого ниже. Это означает, что хотя константа скорости k_1 реакции более активного радикала $\dot{R}$ больше, чем k_2, концентрация его настолько меньше, что произведение $k_1(\dot{R})$ оказывается значительно меньше $k_2(\dot{R}')$.

Рассмотрим теперь присоединение к изомерным взаимно превращающимся радикалам $\dot{R}$ и $\dot{R}'$ не атома H, но любого атома или группы B (из молекулы AB). В этом случае схема процесса может быть записана в виде той же обратимой реакции (1) и двух конкурирующих реакций замещения:

$$\dot{R} + AB \xrightarrow{k_3} RB + \dot{A}, \tag{4}$$

$$\dot{R}' + AB \xrightarrow{k_4} R'B + \dot{A}. \tag{5}$$

* Это допущение справедливо при относительно низких температурах, когда экспоненциальный фактор таких реакций определяет величину константы даже при малых значениях Q. При более высоких температурах это соотношение применимо лишь при достаточно больших величинах Q. Так, например, при $T \approx 1000°$ K для этого необходимо, чтобы $Q > 4500$ *кал/моль*.

Соответствующие кривые потенциальных энергий изображены на рис. 2. При этом $q_3 - q_4$ уже не равно Q, как это было в разобранном выше случае.

Если теплота замещения атома H в молекуле RH на атом или группу B отрицательна, что имеет место во всех тех случаях, когда энергия разрыва связи C — H больше, чем энергия разрыва каких-либо других ординарных связей атома C, то $q_3 - q_4 < Q$. Обозначим эту разность $q_3 - q_4 = \beta Q$ (где $\beta < 1$ для алкильных радикалов, а в случае некоторых радикалов, содержащих гетероатомы, $\beta > 0$).

Проводя вычисления, аналогичные приведенным выше, получим, что отношение скорости образования RB и R′B равно

$$w_3/w_4 \approx e^{-(1-\alpha\beta)Q/RT}$$

или, так как $\alpha \approx 0{,}2$—$0{,}4$ и $\beta < 1$:

$$w_3/w_4 \ll 1^*.$$

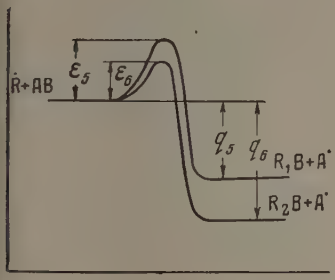


Рис. 3

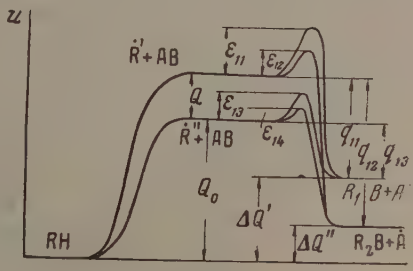


Рис. 4

Таким образом, в этом случае реакция будет идти преимущественно в направлении образования молекулы R′B, т. е. опять-таки при участии более устойчивого радикала Ṙ′.

Рассмотрим теперь случай, когда из одного радикала Ṙ при взаимодействии с молекулой AB могут образовываться два конечных продукта R_1B и R_2B. Это может иметь место при протекании реакции с перенесением реакционного центра в радикале (например, в замещенном аллиле).

Схема такой реакции может быть записана в виде:

$$\dot{R} + AB \xrightarrow{k_5} R_1\dot{B} + \dot{A}, \qquad (6)$$

$$\dot{R} + AB \xrightarrow{k_6} R_2B + \dot{A}. \qquad (7)$$

Схема соответствующих энергетических уровней приведена на рис. 3. Используя то же самое соотношение Поляньи, находим

$$w_5/w_6 = k_5/k_6 = e^{-\alpha(q_6-q_5)/RT},$$

и так как $q_5 < q_6$ (по условию), то $w_5/w_6 \ll 1$.

Следовательно, в рассматриваемом случае из радикала R будет образовываться преимущественно наиболее устойчивая молекула (в наших обозначениях R_2B) вне зависимости от того, необходим ли для ее образования перенос реакционного центра или нет.

Наиболее общим случаем процесса рассматриваемого нами типа можно считать вариант, который описывается схемой:

$$RH \xrightarrow{k_7} \dot{H} + \dot{R}'; \qquad (8)$$

$$RH \xrightarrow{k_8} \dot{H} + \dot{R}''; \qquad (9)$$

$$\dot{R}' \underset{k_{10}}{\overset{k_9}{\rightleftarrows}} \dot{R}''; \qquad (10)$$

$$\dot{R}' + AB \xrightarrow{k_{11}} R_1B + \dot{A}; \qquad (11)$$

* Нельзя считать исключенными, однако, такие случаи, когда уровни R′B и RB будут расположены в обратном порядке; тогда $q_3 - q_4 > Q$, т. е. $\beta > 1$. Однако при этом для обращения неравенства ($w_3/w_4 < 1$) необходимо, чтобы β было больше $1/\alpha$. Только при выполнении этого условия образование основной массы конечных продуктов может происходить через более активный радикал.

$$\dot{R}' + AB \xrightarrow{k_{12}} R_2B + \dot{A}; \tag{12}$$

$$\dot{R}'' + AB \xrightarrow{k_{13}} R_1B + \dot{A}; \tag{13}$$

$$\dot{R}'' + AB \xrightarrow{k_{14}} R_2B + \dot{A}. \tag{14}$$

Энергетические уровни представлены на рис. 4. Если радикалы $\dot{R}'$ и $\dot{R}''$ находятся в равновесии, то

$$(\dot{R}')/(\dot{R}'') = k_{10}/k_9 \approx e^{-Q/RT}.$$

Скорости образования молекул R_1B и R_2B по реакциям (11)—(14) можно сравнить между собой путем вычисления отношения:

$$w_{11} : w_{12} : w_{13} : w_{14} = k_{11}(\dot{R}') : k_{12}(\dot{R}') : k_{13}(\dot{R}'') : k_{14}(\dot{R}'') =$$

$$= e^{-\varepsilon_{11}/RT} : e^{-\varepsilon_{12}/RT} : e^{-\varepsilon_{13}/RT}\frac{(\dot{R}'')}{(\dot{R}')} : e^{-\varepsilon_{14}/RT}\frac{(\dot{R}'')}{(\dot{R}')} =$$

$$= e^{-\varepsilon_{11}/RT} : e^{-\varepsilon_{12}/RT} : e^{-(\varepsilon_{13}-Q)/RT} : e^{-(\varepsilon_{14}-Q)/RT}.$$

При помощи соотношения Поляньи находим

$$\varepsilon_{11} = A - \alpha q_{11} = A - \alpha\,[Q_0 + Q - \Delta Q'],$$
$$\varepsilon_{12} = A - \alpha q_{12} = A - \alpha\,[Q_0 + Q - \Delta Q''],$$
$$\varepsilon_{13} = A - \alpha q_{13} = A - \alpha\,[Q_0 - \Delta Q'],$$
$$\varepsilon_{14} = A - \alpha q_{14} = A - \alpha\,[Q_0 - \Delta Q''].$$

Подставляя эти выражения в отношения скоростей и производя сокращения, имеем

$$w_{11} : w_{12} : w_{13} : w_{14} =$$
$$= e^{(\alpha/RT)(Q_0+Q-\Delta Q')} : e^{(\alpha/RT)(Q_0+Q-\Delta Q'')} : e^{(\alpha/RT)(Q_0+Q-\Delta Q')} \cdot e^{(1-\alpha)Q/RT} :$$
$$: e^{(\alpha/RT)(Q_0+Q-\Delta Q'')} e^{(1-\alpha)Q/RT},$$

Сопоставляя показатели степеней на основании взаимного расположения энергетических уровней, приведенных на рис. 4, находим, что последний член заведомо больше остальных. Из этого следует, что наибольшее число молекул продукта будет иметь строение R_2B и будет образовываться из радикала $\dot{R}''$. Таким образом и в этом общем случае процесс идет преимущественно в направлении образования наиболее устойчивых молекул и притом из более устойчивого (неактивного) радикала.

Нетрудно показать, что и в тех случаях, когда равновесие (10) нарушается реакцией и концентрация активных радикалов становится меньше равновесной, относительная скорость образования конечных продуктов из устойчивых радикалов будет еще выше.

Все рассуждения, проведенные нами на примере радикальных процессов, могут быть применены и к ионным реакциям. При этом следует, однако, иметь в виду, что ионные реакции всегда протекают в конденсированной фазе и поэтому осложнены явлением сольватации, для которого лишь в очень редких случаях можно найти количественные характеристики.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Институт элементоорганических соединений
Москва

Поступила
27.IV.1955

К СУЩЕСТВОВАНИЮ РАДИКАЛА HO_2

Р. Б. Тагиров

Слабым местом в исследовании процессов горения является гипотетичность существования некоторых промежуточных продуктов, из-за чего механизм данной реакции не может рассматриваться как окончательный и достоверный [1]. Одним из таких промежуточных продуктов является малоактивный радикал HO_2, существование которого в пламенах до сих пор экспериментально не было обосновано и некоторыми авторами ставится вообще под сомнение [2, 3]. Однако в последнее время в печати появился ряд работ, в которых доказывается существование радикала HO_2 как масс-спектроскопическим [4], так и химическим методами [5], и даже определены потенциал ионизации и энергия диссоциации $H - O_2$ [6].

Для обнаружения радикала HO_2 в зоне горения водородного пламени мы избрали метод инфракрасной спектрометрии, так как температура пламени вполне достаточна для возбуждения молекул в основном колебательно-вращательном состоянии. Был использован инфракрасный спектрометр ИКС-11 отечественного производства с призмой из

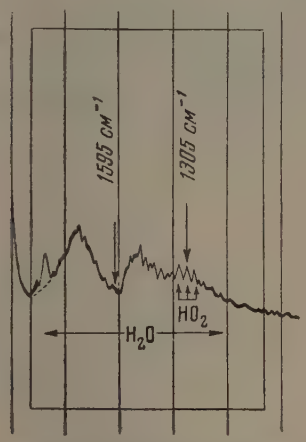


Рис. 1. Полоса HO_2 при щели 0,15 *мм* становится менее заметной

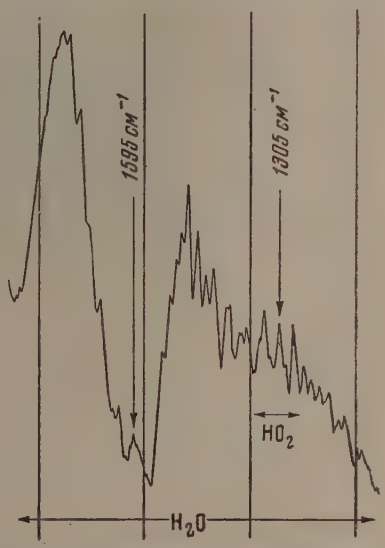


Рис. 2. Наложение полосы радикала HO_2 на полосу воды. Спектрометр ИКС-11; призма NaCl; щель 0,3 *мм*

NaCl (область 2,5—15 μ). В качестве объекта исследования было избрано диффузионное пламя водорода в воздухе. С целью увеличения интенсивности инфракрасного излучения пламени воздух вокруг факела обогащался кислородом. Спектры снимались при ширине щели 0,3 *мм* (метод широкой щели), что позволяет обнаружить излучение промежуточных продуктов, парциальное давление которых в зоне горения мало.

Полость прибора продувалась сухим азотом, хотя полное выведения паров воды и углекислоты не было достигнуто.

Изучение полученных спектров излучения пламени показало, что на длинноволновое крыло полосы воды $\nu = 1595$ *см*$^{-1}$ накладывается узкая полоса, максимум Q-ветви которой имеет частоту $\nu = 1305$ *см*$^{-1}$ (рис. 1). При узкой щели спектрометра эта полоса представляется как три более интенсивные линии в полосе воды, из-за чего, вероятно, на нее не было обращено должного внимания другими исследователями (рис. 2). Эта полоса не принадлежит ни молекулам O_3, H_2O и H_2O_2, ни радикалу OH. Соответствующими экспериментами также было доказано, что она не принадлежит к соединениям азота или углерода. Остаются две возможности: она может принадлежать либо малоактивному радикалу HO_2, в существовании которого вообще нет ни-

какого сомнения, либо активному радикалу H_3O, на возможность существования которого указывал В. Н. Кондратьев [1], и если этот радикал действительно существует.

Недавно Жигеру удалось экспериментально доказать устойчивость радикала HO_2 и измерить частоту основной наиболее интенсивной полосы поглощения $\nu = 1305\ см^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям по связи O — O [7], что подтверждается теоретическими расчетами Минкоффа [8].

Совпадение частоты полосы в спектре излучения диффузионного пламени водорода с измерениями Жигера по спектру поглощения показывает, что полоса $\nu = 1305\ см^{-1}$ в спектре пламени принадлежит радикалу HO_2. Кроме того, эта полоса, как и следовало ожидать по линейным размерам радикала HO_2 [7], достаточно узка, что не имело бы места в случае радикала H_3O. Так как концентрация промежуточных продуктов в зоне горения весьма мала, приходится считать достаточным критерием наблюдение лишь одной наиболее интенсивной полосы.

Таким образом малоактивный радикал HO_2, считавшийся до сих пор в пламенах гипотетическим, реально существует в них при нормальном давлении и высокой температуре. С признанием существования радикала HO_2 в пламенах снимается та неясность, на которую указывали ряд авторов, в частности А. Б. Налбандян и В. В. Воеводский [9], и подтверждается применимость цепного механизма и к процессу диффузионного горения, т. е. к условиям высоких давлений и температур [1, 9].

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила
19.III.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кондратьев, Спектроскопическое изучение химических газовых реакций, Изд-во АН СССР, 1944.
2. J. D. McKinly, Journ. Chem. Phys., 22, 1258, 1954.
3. К. Е. Миронов, Журн. физ. химии, 28, 2254, 1954.
4. S. N. Foner a. R. L. Hudson, Journ. Chem. Phys., 21, 1608, 1953.
5. П. М. Стадник, ДАН, 87, 445, 1952.
6. S. N. Foner a. R. L. Hudson, Journ. Chem. Phys., 23, 1364, 1955.
7. P. A. Giguere, Journ. Chem. Phys., 22, 2085, 1954.
8. G. J. Minkoff, Discuss. Farad. Soc., 2, 151, 1947.
9. А. Б. Налбандян и В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода, Изд-во АН СССР, М.— Л., 1949, стр. 176.

IV. ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ ZnF_2

П. А. Акишин, В. П. Спиридонов и В. А. Наумов

Настоящее краткое сообщение, завершающее электронографическое исследование строения молекул галогенидов цинка [1], посвящено определению конфигурации и геометрических параметров молекулы фторида цинка.

Использованные в работе методики эксперимента и расчета аналогичны описанным ранее [1—3].

Работа проводилась на новом приборе с высокотемпературным испарителем, применявшемся нами при исследовании фторида кадмия [3], в котором нагрев ампулы с веществом осуществляется при помощи электронной бомбардировки; испарение ZnF_2 производилось из графитовой ампулы. Защита эмульсии фотопластинок от действия излучения испарителя осуществлялась при помощи зеркала металлического кальция толщиной 3—5 μ, наносимого испарением в вакууме непосредственно на фотопластинки перед съемкой электронограмм и удаляемого перед проявлением (сразу же после извлечения фотопластинки из прибора) слабым раствором соляной кислоты.

От паров ZnF_2 были получены три серии электронограмм (по 2—3 снимка в серии) при варьировании длины волны электронов от 0,0410 до 0,0480 Å и расстоянии от сопла до пластинки, равном 170,9 *мм*. Электронограммы имели по 3—4 интерференционных кольца с быстро спадающей интенсивностью и слабо выраженной асимметрией контура — несколько более крутым подъемом интенсивности на внутренней, чем

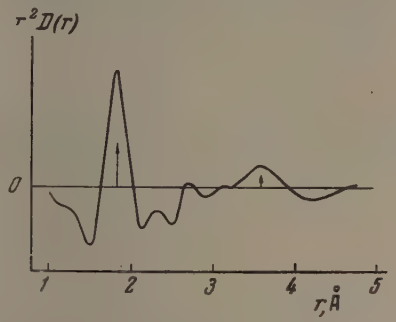


Рис. 1

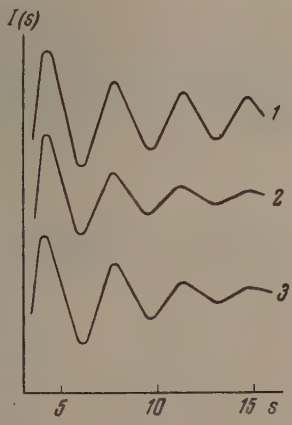


Рис. 2

Рис. 1. Кривая радиального распределения по уравнению Уолтера и Бича [4] для молекулы ZnF_2

Рис. 2. Теоретические кривые интенсивности для ZnF_2: *1* — без учета температурного множителя; *2* — с учетом температурного множителя, *3* — экспериментальная кривая

на внешней стороне колец. Поскольку в литературе отсутствуют данные по структуре молекулы фторида цинка, то расшифровку полученных нами электронограмм паров ZnF_2 представлялось целесообразным провести двумя методами — радиального распределения и последовательных приближений (проб и ошибок). Кривая радиального распределения (рис. 1), построенная на основании экспериментальных данных с визуальной оценкой интенсивностей по уравнению Уолтера и Бича [4], имеет хорошо выраженные пики при значениях *r*, равных 1,81 и 3,60 Å, что однозначно указывает на линейную конфигурацию молекулы. При расшифровке электронограмм паров ZnF_2 по методу проб и ошибок [5] выявились следующие обстоятельства.

Во-первых, теоретические кривые распределения интенсивности рассеянных электронов, рассчитанные для ряда моделей молекулы с различным углом F — Zn — F,

оказываются мало чувствительными к изменению этого параметра в довольно широких пределах, в результате чего надежное определение валентного угла становится невозможным. Как уже отмечалось нами в предыдущем сообщении [3] при исследовании молекулы CdF_2, это связано с тем, что член, соответствующий расстоянию F—F, имеет малый вес в общем выражении функции рассеяния молекулы. Как видно из изложенного, использование метода радиального распределения в таких случаях может дать более однозначные результаты.

Во-вторых, при расчете теоретических кривых интенсивности рассеяния электронов для молекул труднолетучих соединений (см. также [3]) целесообразно учитывать увеличение амплитуд колебаний атомов введением так называемого температурного множителя [6]. Из рис. 2, на котором для линейной модели молекулы ZnF_2 приведены теоретические кривые интенсивности: кривая *1* — без учета температур-

Молекула ZnF_2; $r_{теор} = 1{,}81$ Å; $a = 0{,}007$

Макс.	Мин.	Интенсивность	$s_{теор}$	$s_{эксп}$	$s_{теор}/s_{эксп}$	$r_{эксп}$, Å
1		+10	4,02	4,11	1,017	1,84
	2	— 7	6,09	6,09	1,000	1,81
2		+ 5	7,66	7,72	0,992	1,80
	3	— 3	9,56	9,52	1,004	1,82
3		+ 2	11,14	11,25	0,990	1,79
	4	—1,5	13,02	13,11	0,993	1,80
4		+ 1	14,60	14,82	0,985	1,78

Среднее значение 1,81

Среднее отклонение $\pm 0{,}02$

ного множителя и кривая *2* — с учетом температурного множителя, а также — экспериментальная кривая *3*, видно, что введение температурного множителя приводит к быстрому затуханию кривой интенсивности с увеличением угла рассеяния, некоторому увеличению асимметрии и расширению максимумов в хорошем согласии с экспериментальной кривой. В табл. 1 приведены средние значения

$$s_{эксп} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \vartheta/2$$

(λ — длина волны электронов, ϑ — угол рассеяния для каждого интерференционного кольца, a — величина, пропорциональная среднеквадратичной амплитуде ко-

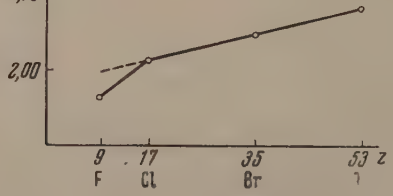


Рис. 3. Изменение межатомного расстояния Zn — X в зависимости от порядкового номера галоида (X) (по данным [1] и настоящей работы)

лебаний атомов); величины $s_{теор}$, полученные из теоретической кривой *2*, и межатомное расстояние $r_{эксп} = r$ (Zn — F), полученное по методу последовательных приближений. Как видно, оба метода расшифровки электронограмм паров ZnF_2 дали совпадающие значения, а именно:

$$r\,(Zn - F) = 1{,}81 \pm 0{,}02 Å;\ \angle F - Zn - F = 180°.$$

анее уже отмечалось [1], что межатомные расстояния в ряду хлор-, бром- и иодпроизодных цинка изменяются по линейному закону в зависимости от порядкового номера алоида (рис. 3), однако расстояние Zn — F не подчиняется этой закономерности, казываясь сильно заниженным по сравнению со значением, полученным линейной кстраполяцией данных для других галогенидов цинка. Подобное резкое отступление г линейного закона в изменении межатомного расстояния найдено также для r (Cd—F) ряду галогенидов кадмия [3].

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 26.X.1955

ЛИТЕРАТУРА

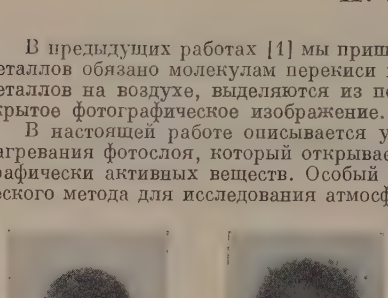
1. П. А. Акишин, Л. В. Вилков, В. П. Спиридонов, ДАН, 101, 77, 1955.
2. А. В. Фрост, П. А. Акишин, Л. В. Гурвич, Г. А. Куркчи, А. А. Константинов, Вестн. МГУ, 12, 85, 1953.
3. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, В. А. Наумов, Н. Г. Рамбиди, Журн. физ. химии, 30, 155, 1956.
4. G. Walter a. J. Beach, Journ. Chem. Phys., 8, 601, 1940.
5. L. Pauling a. L. Brockway, Journ. Chem. Phys., 2, 867, 1934.
6. P. Debye, Journ. Chem. Phys., 9, 55, 1941.

ВЛИЯНИЕ ПОСЛЕДУЮЩЕГО НАГРЕВАНИЯ ФОТОСЛОЯ ПРИ ДЕЙСТВИИ ОКИСЛЯЮЩЕГОСЯ НА ВОЗДУХЕ МЕТАЛЛА И ПАРОВ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

И. Л. Ройх

В предыдущих работах [1] мы пришли к выводу, что фотографическое действи металлов обязано молекулам перекиси водорода, которые образуются при окислені металлов на воздухе, выделяются из поверхности и, попадая на эмульсию, создак скрытое фотографическое изображение.

В настоящей работе описывается установленный автором эффект последующе нагревания фотослоя, который открывает новые возможности для исследования фот графически активных веществ. Особый интерес представляет применение фотограф ческого метода для исследования атмосферной коррозии металлов, так как благодар его высокой чувствительности можно и следовать кинетику атмосферной коррози металлов в весьма ранних стадиях и вы полнить ускоренные испытания атмосфер ной коррозии, применяя незначительны количества металла.



а *б*

Рис. 1. Почернения: *а* — от цинка за 5 мин.; *б* — от пергидроля менее чем за 1 сек.

Фотографический метод не ограничи вается возможностями исследования атмо сферной коррозии, он вообще являетс самым чувствительным для исследовани реакций, идущих с выделением перекис водорода; как известно, число таких реак ций велико.

Поверхность испытуемого образца ме талла подвергалась механической зачисть при помощи наждачного полотна или камня для снятия оксидной пленки. После за чистки металл помещается непосредственно на фотопластинку своей активной сто роной. По истечении определенного времени экспозиции фотопластинка переносит в термостат. После нагревания фотопластинка извлекается из термостата и поме щается на металлическую плиту с целью быстрого охлаждения до комнатной темпера туры. Охлаждение фотопластинки необходимо, так как без этого она будет вуалиро ваться в проявителе. Далее фотопластинка подвергается обычной обработке.

Во всех опытах мы применяли фотопластинки изоорто, контрастные, свето чувствительность по ГОСТ-32; эмульсия № 747. Любопытно, что разные номер эмульсии того же сорта фотопластинок обладают различной чувствительностью к дей ствию окисляющегося металла, либо к парам перекиси водорода. Проявление прово дилось в проявителе К. В. Чибисова в течение 3 мин.

Для иллюстрации фотографического действия металлов в случае применени эффекта последующего нагревания фотослоя, приводим отпечаток, полученный о действия цинка; время экспозиции — 5 мин. Зачистка применялась через кажду минуту. Многократная экспозиция в таких условиях дает возможность получит значительно большее почернение по сравнению с непрерывным временем экспози ции. От металла можно получить еще заметное почернение при 10-секундной экспо зиции.

На рис. 1,*б* показано почернение, полученное от паров пергидроля на расстоя нии 2 *мм* от поверхности раствора при времени экспозиции менее 1 сек.: фотопла стинка была проведена над пергидролем.

Исследовалось влияние продолжительности нагревания экспонированного фото слоя на величину почернения.

Температура опыта 100°С. Экспозиция цинка производилась на протяжении 6 мин. при зачистке через каждую минуту наждачным камнем.

На рис. 2 приведены полученные результаты. Изменения почернения пластинк от металла на графике представлено крестиками, каждый из которых — резуль тат среднего значения из шести опытов.

Параллельно производились аналогичные опыты с парами водного раствора пе рекиси водорода. Раствор перекиси водорода с концентрацией 0,2% наливался в плек сиглассовую кювету, на которой помещалась фотопластинка. Эмульсия находилас на расстоянии 2 *мм* от поверхности жидкости. Время экспозиции, как и для цинка

составляло 6 мин., температура 18°. После экспозиции над перекисью водорода фотопластинка переносилась в термостат, температура в термостате поддерживалась 100°С. Результаты, полученные для перекиси водорода, изображены в виде кружочков, каждый из которых представляет среднее значение из четырех опытов.

Как видим, время нагревания, при котором получается наибольший эффект, отвечает 10 мин. при температуре в термостате, равной 100°С.

Выбор указанной выше концентрации перекиси водорода не является случайным. Эта концентрация была подобрана опытным путем с целью получения совпадающих данных для металла и перекиси водорода. Такое совпадение свидетельствует

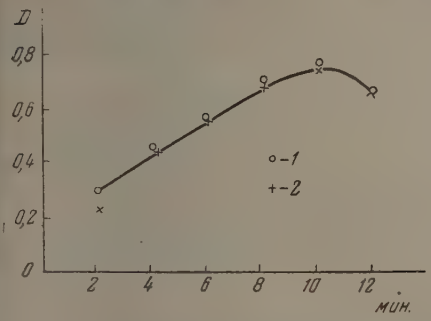


Рис.. 2

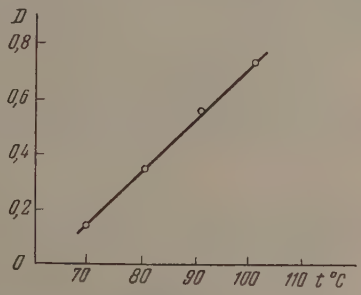


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость оптической плотности от времени нагревания фотослоя при действии цинка и паров перекиси водорода: *1* — 0,2% H_2O_2; 2 — Zn

Рис. 3. Зависимость оптической плотности от температуры нагревания фотослоя в случае действия паров перекиси водорода (0,5% H_2O_2)

в пользу того, что металлы в процессе окисления на воздухе выделяют молекулы перекиси водорода. Этот результат служит подтверждением наших предыдущих заключений.

Исследовано влияние температуры термостата на почернение фотослоя, экспонированного металлом или перекисью водорода. В качестве источника фотографически активных частиц была выбрана перекись водорода. Отдельные части одной и той же фотопластинки помещались над водным раствором перекиси водорода с концентрацией 0,5% при времени экспозиции, равной 15 мин., на расстоянии 2 *мм* от поверхности жидкости. После экспонирования фотопластинка помещалась в термостат, в котором от опыта к опыту варьировалась температура; время последующего нагревания 10 мин.

Полученные результаты представлены на рис. 3.

Каждая экспериментальная точка представляет среднее значение из пяти опытов. Как видно из рисунка, линейная зависимость оптической плотности от температуры находится в интервале 70—100°С. Проведение опытов при более низкой температуре не представляет интереса, так как полученные значения оптической плотности находятся ниже фотометрического интервала; выше 100°С пластинка начинает вуалироваться в условиях 10-минутного нагревания.

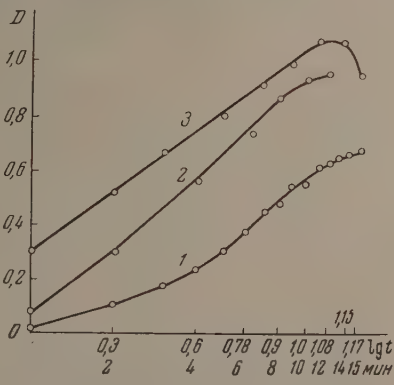


Рис. 4. Характеристические кривые при действии паров перекиси водорода в случае применения последующего нагревания фотослоя. *1*—0,1% H_2O_2; *2*—0,3% H_2O_2; *3*—0,5% H_2O_2

Проведение количественных фотографических исследований требует наличия фотометрического интервала характеристической кривой. Поэтому надлежало получить характеристическую кривую и убедиться в существовании фотометрического интервала в случае применения последующего нагревания фотослоя. Здесь представлены лишь данные для паров перекиси водорода; аналогичные данные могут быть получены и для металла.

Опыты выполнялись следующим образом. Из одной и той же фотопластинки вырезались отдельные части и последовательно помещались над водным раствором пе-

рекиси водорода на расстоянии 2 *мм* от поверхности жидкости. Варьировалось врем экспозиции. После экспозиции фотопластинка немедленно помещалась в термоста и нагревалась при 100°С на протяжении 10 мин., затем охлаждалась и подвергалас обычной обработке.

Проявление производилось при 16°С в течение 3 мин.; окружающая температу ра — 18°. Фотометрирование, как и во всех предыдущих опытах, производилось пр помощи вентильного фотоэлемента, присоединенного к зеркальному гальванометру На рис. 4 приведены полученные результаты.

Каждая экспериментальная точка представляет среднее значение из трех опыто Кривые соответствуют различным концентрациям водного раствора перекиси водо рода: 0,1% (кривая *1*), 0,3% (кривая *2*) и 0,5% (кривая *3*). Наличие линейных уча стков в полученных характеристических кривых свидетельствует о правомерност проведения количественных фотографических измерений в случае применения после дующего нагревания фотослоя.

Автор выражает благодарность Е. М. Васильевой за помощь в работе.

Одесский технологический институт
им. И. В. Сталина

Поступила
7.IX.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Ройх и Д. М. Рафалович, ДАН, 90, 603, 1953; И. Л. Ройх ДАН, 94, 1117, 1954.

БИБЛИОГРАФИЯ

В. И. Спицын, П. Н. Кодочигов, М. М. Голутвина, А. Ф. Кузина, З. А. Соколова. **Методы работы с применением радиоактивных индикаторов,** Изд-во Академии наук СССР, 1955 г., М., цена 13 р. 20 к., тираж 8000, отв. редактор И. А. Мясников

Широкое развитие одной из форм мирного использования атомной энергии — именно применение метода меченых атомов в различных исследованиях в технике и в научных физико-химических работах, вызывает огромную потребность в руководствах по практическим приемам использования радиоактивных индикаторов. Имея в виду разнообразие применений меченых атомов и большое число лиц, участвующих в исследованиях с ними и привлекаемых вновь к участию в этих исследованиях, становится ясной необходимость в практических руководствах по методике работы с мечеными атомами. В настоящее время эта необходимость является весьма актуальной, так как наш книжный рынок совсем не богат книгами этого рода. Кроме перевода книги Швейцера и Уитни «Техника применения радиоактивных индикаторов» нет аналогичных книг, да и указанная книга далеко не отвечает возросшим потребностям современных исследователей. Поэтому советские химики безусловно с благодарностью встретили появившуюся в продаже рецензируемую книгу.

После первых трех глав, посвященных элементарному, но вполне научно строгому изложению основ учения о радиоактивности и радиоактивных излучениях, в книге уделено внимание технике безопасности при работе с радиоактивными веществами, описанной в одной главе. Помещение такой главы вполне оправдано, так как работа с радиоактивными излучателями настоятельно требует принятия специальных мер предосторожности со стороны исследователей. В последующих трех главах описана методика измерения β- и γ-излучений. Основному же содержанию книги посвящены следующие семь глав книги. В них описаны: 1) выделение и идентификация радиоактивных элементов, 2) измерение активности жидких и газообразных образцов, 3) анализ при помощи радиоактивных индикаторов, 4) активационный анализ, 5) определение растворимости малорастворимых соединений, 6) изотопный и ионный обмен, 7) изучение констант распределения веществ между двумя фазами.

Последние две главы посвящены описанию измерения радиоактивности при помощи электрометра и измерению α-излучения. В конце книги рекомендована литература и приведены различные таблицы, схемы блоков Б. Г. С-2 и периодическая система элементов Д. И. Менделеева.

Рецензируемая книга вполне отвечает требованиям, которые можно предъявить к руководству по методике практической работы с мечеными атомами. В книге отражен большой опыт работы ее авторов с мечеными атомами, что придает ей особую ценность и вызывает у ее читателей большой интерес. В книге описано 42 практические работы, выполнение которых, например, учащимися, специализирующимися в области радиохимии, существенно поможет им не только в усвоении основных положений этой науки, но и в приобретении навыков лабораторной работы.

Как одну из положительных сторон книги следует отметить и то, что в ней описана аппаратура, выпускаемая отечественной промышленностью и используемая в наших лабораториях. Кроме того, в книге описан ряд приспособлений, разработанных ее авторами (свинцовый домик ИФХАН-2, установка для снятия кривой поглощения комптоновских электронов и т. д.).

Оригинальность и свежесть основного материала книги привлекает к ней внимание читателя и позволяет высоко оценить ее достоинства. Вместе с тем читатель испытывает чувство досады, что в книге допущено много погрешностей, большинство из которых может быть объяснено лишь недостаточно внимательным отношением ее авторов к материалу книги. Укажем здесь несколько примеров досадных оплошностей, допущенных в книге.

2. Стр. 5, строчка 13 сверху. Говоря о β-лучах, авторы описывают их как поток отрицательных электронов, выбрасываемых из атомных ядер со скоростью «от 100 до 300 тыс. *км/сек*». Как же можно указывать нижний предел скорости β-частиц 100 тыс. *км/сек*, имея в виду непрерывный спектр распределения β-частиц по энергиям, означающий, что в β-лучах есть электроны с очень малой энергией.

2. Стр. 5, строчка 3—4 и 18 сверху. Характеристика α-лучей дана нечетко и может вызвать неправильные представления о их сущности.

3. Стр. 14, строчка 8 снизу. Здесь и повсюду в книге (стр. 61 и другие) авторы вместо правильного термина «радиоизотоп» применяют термин «радиоэлемент». Общеизвестно, что радиоактивный элемент может быть смесью изотопов, а потому замена термина «изотоп» термином радиоэлемент явно неудачна.

4. Стр. 30, формула (22,1). Формула изменения длины волны γ-излучения при комптон-эффекте дана ошибочно в виде:

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0 c^2}(1 - \cos\theta).$$

Правильный вид формулы:

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0 c}(1 - \cos\theta).$$

5. Стр. 32, строчка 4 снизу. Здесь явное недоразумение; минимум на кривой, изображающей зависимость коэффициента полного поглощения γ-лучей свинцом от энергии фотонов, назван «перегибом».

6. Стр. 34, формулы (29,1), (30,1), (31,1), выражающие зависимости частных коэффициентов поглощения от порядкового номера, атомного веса и плотности, охарактеризованы как содержащие «поправки» на плотность, атомный вес и порядковый номер. Подобная характеристика является явно искажающей существо дела.

7. Стр. 36, строчка 3 снизу. Определение единицы количества γ-излучения дано в такой форме, что и у читателя может создаться впечатление, что рентген есть то количество γ-излучения, которое поглощается одним кубическим сантиметром воздуха при $p = 760$ *мм* рт. ст. при $t = 0°$, давая $2{,}08 \cdot 10^9$ пар ионов, а не то количество γ-излучения, которое, проходя в воздухе, в его 1 *см*^{3} вызывает образование при $p = 760$ *мм* рт. ст. и $t = 0°$ $2{,}08 \cdot 10^9$ пар ионов.

8. Стр. 58, строчка 9 снизу. Авторы предлагают интегрировать уравнение

$$\frac{dN_t}{N_t} = -\lambda dt$$

для промежутка времени от 0 до t, т. е. предлагают, по сути дела, брать определенный интеграл, а в то же время выполняют неопределенное интегрирование.

9. Стр. 62, строчка 8 снизу. Правило сдвига следует относить к определенному изотопу; поэтому приведенная формулировка неопределенна: «Продукт альфа-распада имеет атомный номер на две единицы меньше, а массовое число на четыре единицы меньше, чем исходный элемент». Здесь надо было написать вместо слова «элемент» слово «изотоп».

10. Стр. 63, строчка 13. Изомерное превращение нельзя относить к «виду радиоактивных превращений». Едва ли можно рассматривать переход ядра из возбужденного состояния в устойчивое состояние как «радиоактивный переход».

11. На стр. 66 период полураспада изотопа U^{235} указан равным $7{,}07 \cdot 10^3$ лет, а в табл. 14 на стр. 68 период полураспада AcU, т. е. того же изотопа $_{92}U^{235}$ равен $7{,}13 \cdot 10^8$ лет.

12. Стр. 68. Примечание явно неудачно составлено, ибо авторы не учли, что массовое число — обязательно целое число, могущее быть представленным как $4n$ или $4n + 1$, $4n + 2$, $4n + 3$.

13. Стр. 74, строчка 11 снизу. Приведенное выражение $\frac{\lambda_1 - N_{1,0}}{\lambda_2 - \lambda_1}$ написано ошибочно, ибо вместо знака минус в числителе должен быть знак умножения.

14. Имеется и ряд стилистических погрешностей, которых безусловно можно было бы избежать. Например, на стр. 48, стр. 14 снизу и далее приведено такое выражение: «Время жизни возбужденных молекул по отношению к процессу освобождения их от избыточной энергии посредством излучения имеет порядок 10^{-7} сек. ...».

Указанные погрешности вызывают чувство досады на оплошности, допущенные авторами, хотя по сути дела они существенно не снижают качества книги. Более серьезным недостатком книги следует считать отсутствие в ней описания методики исследования при помощи фотографических методов. Во всяком случае надо было бы привести описание выполнения работ с пластинками с толстослойными слоями.

Еще одно замечание относится к таблице Д. И. Менделеева, помещенной в конце книги. Хотя актинидная концепция и не является общепринятой, но она находится в полном соответствии с существом периодического закона, что надо было отразить и в периодической системе. Поэтому помещение тория, протактиния и урана в клетки IV, V, VI групп едва ли следует оправдать в наши дни.

В главе VI, говоря о технике безопасности, авторы основное внимание уделяют мерам защиты от внешнего облучения, ничего почти не говоря об опасности, связанной с попаданием радиоактивных изотопов внутрь организма. Это может создать в известной мере неправильное представление о мерах защиты при работе с α- и β-активными изотопами, когда приходится считаться главным образом не с внешним облучением работающего, а с возможностью попадания этих изотопов внутрь.

В заключение отзыва, приветствуя появление этой книги в свет, мы вместе с тем не можем не выразить пожелания подготовки ее авторами второго издания, после тщательного редактирования ее первого издания.

К. В. Астахов, В. Б. Веренихин, В. И. Зимин

СОДЕРЖАНИЕ

Николай Николаевич Семенов — создатель теории цепных реакций (К 60-летию со дня рождения). Н. М. Чиркови В. В. Воеводский . . 722

З. Я. Басевич и А. С. Соколик. О роли распространения пламени в процессе сгорания в дизеле 729

А. М. Маркевич. О применимости метода раздельного калориметрирования в условиях ламинарного газового потока (на примере реакции распада озона) 735

Г. Г. Кнорре. Кинетика конденсации оксибензойных альдегидов с солянокислым гидроксиламином и фенилгидразином в водно-спиртовых растворах 753

Л. И. Авраменкои Р. В. Колесникова. О механизме образования перекиси водорода из атомов и радикалов 763

А. С. Ениколопян. К теории вырожденного разветвления. I. Кинетические уравнения реакций с вырожденными разветвлениями 769

Л. Г. Гоникберг, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Ф. С. Дьячковский, Г. И. Лихтенштейн и А. А. Опекунов. Исследование влияния растворителя на скорость реакции изотопного обмена $C_3H_7J + J^{*-}$ при давлениях до 2500 *кг/см*^{2} 784

З. И. Веденеевив. В. Воеводский. Энергии разрыва С — Cl-связей в различных хлоридах 789

А. А. Клейменов, И. Н. Антонова, А. М. Маркевич и А. Б. Налбандян. Окисление метана атомами кислорода, образующимися при термическом распаде озона 794

А. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян и А. Б. Налбандян. Исследование кинетики начальной стадии окисления метана, катализированного окисью азота 798

А. С. Шантарович и Б. В. Павлов. О механизме распада метана 811

З. Б. Казанский, Р. Е. Мардалейшвили, В. П. Струнин и В. В. Воеводский. Определение константы скорости диссоциации водорода на поверхности палладия из данных по диффузии через палладий 821

А. И. Винник, Р. Н. Круглов и Н. М. Чирков. Функции кислотности водных растворов бромистоводородной и соляной кислот . 827

Ю. И. Дубовицкий, М. Ф. Кузьмина. Индуцированное окисление окиси углерода 837

А. М. Эмануэль. Окисление жидких углеводородов, инициированное газовыми катализаторами в начальный период развития процесса . . . 847

А. С. Вартанян, З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль. Кинетическая характеристика гидроперекисей как промежутных продуктов реакции окисления н-декана 856

А. С. Вартанян, З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль. О последовательности образования продуктов окисления *н*-декана 862

Ю. М. Полукаров и К. М. Горбунова. Некоторые вопросы теории электроосаждения сплавов. II. Исследование смещения потенциалов разряда ионов при образовании сплава 871

Ю. М. Полукаров и К. М. Горбунова. Некоторые вопросы теории электроосаждения сплавов. III. Об условиях сближения потенциалов выделения металлов за счет энергии, выделяющейся при образовании сплава 878

А. И. Фрейманиив. А. Титов. Торможение электродиффузии водорода в железо и сталь поверхостными пленками некоторых металлов . . 882

А. А. Богданов, Т. И. Беркенгейм и В. А. Щербинин. Дополнительные материалы к теории совместного действия катализаторов в растворе. I. Промежуточные продукты при катализе H_2O_2 солями кальция и молибдена 889

А. Ф. Капустинский, И. И. Липилина и О. Я. Самойлов. Золотой калориметр для работ по термохимии растворов с термометрической чувствительностью в 0,00005°. Исследование теплоемкости растворов иодистого цезия с точностью до 0,03% 896

К. Б. Яцимирский и В. П. Васильев. К термохимии пирофосфатных комплексов в растворе 901

А. И. Розловский, Горение смесей окиси азота с водородом. I. Кинетика реакции в пламени 912

С. В. Горбачев и Ю. Н. Юркевич. Поляризация при электрокристаллизации никеля из растворов $NiCl_2$ в водно-спиртовых смесях 9
А. Д. Степухович и Е. Г. Каплан. Кинетика и механизм распада углеводородов. II. Инициирование крекинга этана добавками азометана 9
Ю. М. Малинский. О влиянии малых количеств одного из компонентов на механические свойства сополимера 9
Е. И. Яковлева, К. И. Розенталь и Т. С. Филиппов. О механизме электрохимического образования кислородных соединений хлора на гладком Pt электроде. I. Изучение кинетики реакций электрохимического окисления Cl'- и ClO'_3-ионов методом анодной полярографии. 9

Письма в редакцию

В. В. Воеводский и М. И. Кабачник. О конкурирующих реакциях, протекающих при участии изомерных активных частиц 9
Р. Б. Тагиров. К существованию радикала HO_2 9
П. А. Акишин, В. П. Спиридонов и В. А. Наумов. IV. Электронографическое исследование строения молекулы ZnF_2 9
И. Л. Ройх. Влияние последующего нагревания фотослоя при действии окисляющегося на воздухе металла и паров перекиси водорода 9

Библиография

К. В. Астахов, В. Б. Веренихин и В. И. Зимин. Рецензия на книгу «Методы работы с применением радиоактивных индикаторов» . 9

27

Т-05074 Подписано к печати 7.VI. 1956 г. Печ. л. 20,55+4 вклейки Уч.-изд. л. 22,1
Формат бумаги 70×108 1/16. Бум. л. 7 1/2. Зак. 226. Тираж 4175 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

22 руб. 50 коп.

ОТКРЫТА ПОДПИСКА НА ЖУРНАЛЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР на 2-е полугодие 1956 года

Название журналов	Колич. номеров в полугод.	Полугод. цена в руб.
Автоматика и телемеханика	6	54
Акустический журнал	2	18
Астрономический журнал	3	45
Биофизика	4	36
Биохимия	3	45
Ботанический журнал	6	90
Вестник Академии наук СССР	6	48
Вестник древней истории	2	48
Вопросы языкознания	3	36
Геохимия	4	36
Доклады Академии наук СССР (без папок)	18	180
Доклады Академии наук СССР (с 6 папками коленкоровыми с тиснением)	18	192
Журнал аналитической химии	3	36
Журнал высшей нервной деятельности им. И. П. Павлова	3	45
Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии	3	22.50
Журнал неорганической химии	6	135
Журнал общей биологии	3	22.50
Журнал общей химии	6	135
Журнал прикладной химии	6	90
Журнал технической физики	6	112.50
Журнал физической химии	6	135
Журнал экспериментальной и теоретической физики	6	108
Записки Всесоюзного минералогического общества	2	24
Зоологический журнал	6	90
Известия Всесоюзного географического общества	3	27
Исторический архив	3	45
Коллоидный журнал	3	36
Кристаллография	3	36
Математический сборник	6	72
Микробиология	3	36
Оптика и спектроскопия	6	72
Почвоведение	6	72
Приборы и техника эксперимента	3	36
Прикладная математика и механика	3	36

Название журналов	Колич. номеров в полугод.	Полу це в р
Природа	6	42
Радиотехника и электроника	6	72
Советская этнография	2	36
Советское востоковедение	3	36
Советское государство и право	4	60
Теория вероятностей и ее применения	2	22
Успехи современной биологии	3	24
Успехи химии	6	48
Физика металлов и металловедение	3	45
Физиологический журнал СССР им. И. М. Сеченова	6	54
Физиология растений	3	27
Энтомологическое обозрение	2	36
Известия Академии Наук СССР:		
Отделение литературы и языка	3	27
Отделение технических наук	6	90
Отделение химических наук	6	63
Серия биологическая	3	36
Серия географическая	3	45
Серия геологическая	6	72
Серия геофизическая	6	72
Серия математическая	3	40.
Серия физическая	6	72
Реферативный журнал, серии:		
Астрономия и геодезия	6	45.
Биология	12	270
География	6	120
Математика	6	54
Механика	6	45.
Физика	6	120
Химия	12	270
Биологическая химия	12	54
Автоматика. Радиотехника. Электроника. Электротехника	6	120
Геология	6	108
Машиностроение	12	192
Металлургия	6	102

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ

городскими и районными отделами «Союзпечати», отделениями и агентствами связи, почтальонами и общественными уполномоченными «Союзпечати» на фабриках и заводах, в научно-исследовательских институтах, учебных заведениях и учреждениях.

Подписка также принимается магазинами «Академкнига» и конторой «Академкнига»: Москва, Пушкинская ул., д. 23